

Synthese und supramolekulare Eigenschaften von Klammermolekülen mit Anthracen-Seitenwänden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Björn Kahlert
aus Marl

Essen 2005

Referent:	Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. h. c. Reiner Sustmann
Externer Referent	Prof. Dr. Fritz Vögtle, Universität Bonn
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Georg Jansen
Tag der Disputation:	26.08.2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2001 bis Juni 2005 am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen, unter der Leitung von Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit und die Freiheit, mit der er mich dieses bearbeiten ließ. Sein stets gezeigtes Interesse und seine ständige Bereitschaft zu anregenden Diskussionen weckten Motivation und Freude bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Reiner Sustmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. Roland Boese und Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Alberto Juris und Herrn Dr. Filippo Marchioni danke ich für die UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Klammer **13c** und des Komplexes **41@13c**.

Herrn Prof. Dr. Christian Ochsenfeld danke ich für die quantenchemische Berechnung der ¹H-NMR-Verschiebungen der Klammer **13g** und des Dimers (**13g**)₂.

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die quantenchemische Berechnung und die Interpretation der UV/Vis-Spektren der methylen-überbrückten Dihydroacendione **67h-69h**.

Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann und Herrn Dr. Torsten Schaller danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Lösung jeglicher NMR-spektroskopischer Problemstellungen.

Herrn Rainer Poppek und Herrn Klaus Kowski danke ich für die Unterstützung bei technischen Problemen aller Art.

Frau Britta Rademacher und Herrn Dr. Torsten Schaller danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Der WASAG-Stiftung für Studiensförderung danke ich für die Gewährung eines Stipendiums für den Zeitraum Januar 2004 – Dezember 2004.

Mein besonderer Dank gilt meinen Großeltern und meiner Mutter, die mich während des gesamten Studiums in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Meiner Familie

Alles kommt in der Wissenschaft auf ein Gewährwerden dessen an, was den Erscheinungen zu Grunde liegt. Ein solches Gewährwerden ist bis ins Unendliche fruchtbar.

Johann Wolfgang von Goethe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Publikationen veröffentlicht:

F. G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 919-932.

M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader, F. Koziol, C. Ochsenfeld, J. Polkowska, M. Lobert, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 477-494.

F.-G. Klärner, B. Kahlert, R. Boese, D. Bläser, A. Juris, F. Marchioni, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3363-3374.

F. Marchioni, A. Juris, M. Lobert, U. Seelbach, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 780-784.

Energie- und Druckwerte sollten nach DIN 1301 in der Einheit [J], bzw. [Pa] angegeben werden. Um den Vergleich mit den Werten früherer Arbeiten zu erleichtern, wurde in dieser Arbeit für die Energie die Einheit [cal] und für den Druck die Einheit [bar] verwendet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Supramolekulare Chemie	1
1.2	Nichtkovalente Wechselwirkungen aromatischer Moleküle	3
1.3	Synthetische Rezeptoren	7
1.4	Ziel der Arbeit	13
2	Durchführung	14
2.1	Design der molekularen Anthracenklammern	14
2.2	Molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit	17
2.2.1	Synthese der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit	17
2.2.2	Supramolekulare Eigenschaften der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit	23
2.2.2.1	Die ^1H -NMR-Titrationsmethode zur Bestimmung von Assoziationskonstanten (K_a), Sättigungsverschiebungen ($\Delta\delta_{\text{max}}$) und Gibbs-Assoziationsenthalpien (ΔG)	23
2.2.2.2	Rezeptoreigenschaften der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit	28
2.2.2.3	Diskussion der Komplexstabilitäten der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit im Vergleich mit den Komplexstabilitäten anderer Rezeptoren	35
2.2.2.4	Kristallstrukturen der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer 13d und des TCNB-Komplexes der Hydrochinon-Anthracenklammer 41@13c	39
2.2.2.5	Aus ^1H -NMR-Sättigungsverschiebungen abgeleitete Komplexstrukturen	43
2.2.2.6	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammern 13 und ihrer Komplexe	50
2.2.2.7	Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammer 13c und ihres TCNB-Komplexes	60

2.3 Molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen**Naphthalin-“Spacer“-Einheit 62**

- 2.3.1 Synthese einer molekularen Anthracenklammer mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit 62
- 2.3.2 Supramolekulare Eigenschaften der molekularen Anthracenklammer mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit 65
 - 2.3.2.1 Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **14d** 65
 - 2.3.2.2 Diskussion der Komplexstabilitäten der Anthracenklammer **14d** im Vergleich mit den Komplexstabilitäten anderer Rezeptoren 68
 - 2.3.2.3 Modellierung der TCNB-Komplexe der Anthracenklammer **14d** 76
 - 2.3.2.4 Die Anthracenklammer **14d** als Rezeptor für das Buckminsterfulleren C₆₀ 79
 - 2.3.2.5 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammern **14d** und ihrer Komplexe 84

2.4 Wasserlösliche molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen**Benzol-“Spacer“-Einheit 87**

- 2.4.1 Synthese der wasserlöslichen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit 87
- 2.4.2 Supramolekulare Eigenschaften der wasserlöslichen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit 88
 - 2.4.2.1 Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** in Methanol 89
 - 2.4.2.2 Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** in Wasser 90
 - 2.4.2.3 Aus den ¹H-NMR-Sättigungsverschiebungen abgeleitete Struktur des Komplexes **64@13g** 109
 - 2.4.2.4 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der *bis*-phosphonat-substituierten Anthracenklammer **13g** und ihres *N*-Methylnicotinamid-Komplexes 112
 - 2.4.2.5 Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammer **13g** und ihres *N*-Methylnicotinamid-Komplexes 113

2.5	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von Chinonklammern und strukturverwandten Chinonen	115
2.5.1	Synthese der Chinonklammern 9h , 13h und strukturverwandter Chinone	116
2.5.2	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Chinonklammern 9h , 13h und strukturverwandter Chinone	125
2.5.3	Interpretation der UV/Vis-Spektren der Chinonklammern 9h , 13h und strukturverwandter Chinone	131
3	Zusammenfassung und Ausblick	143
3.1	Molekulare Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit	143
3.2	Molekulare Anthracenklammern mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit	147
3.3	Wasserlösliche molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit	149
3.4	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von Chinonklammern und strukturverwandten Chinonen	151
3.5	Ausblick	152
4	Experimenteller Teil	153
4.1	Allgemeine experimentelle Methoden	153
4.2	Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden	154
4.3	Synthesen	156
4.3.1	Synthese der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit	156
4.3.2	Synthese der molekularen Anthracenklammer mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit	173
4.3.3	Synthese der wasserlöslichen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit	182
4.3.4	Synthese der Chinonklammern 9h , 13h und strukturverwandter Chinone	189

4.4	Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a	229
4.4.1	^1H -NMR-Titrationen mit konstanter Substratkonzentration	230
4.4.2	^{13}C -NMR-Titration des Komplexes 59@14d mit konstanter Substratkonzentration	255
4.4.3	^1H -NMR-Verdünnungstitrationen	256
4.4.4	UV/Vis-Titration des Komplexes 41@13c	267
4.4.5	Job-Plot-Analyse des Komplexes 41@13c	268
4.5	Kristallstrukturanalysen	269
4.5.1	Kristallstrukturanalyse der Anthracenklammer 13d	269
4.5.2	Kristallstrukturanalyse des Komplexes 41@13c	273
4.5.3	Kristallstrukturanalyse von 68b	280
4.5.4	Kristallstrukturanalyse von 76b	285
4.5.5	Kristallstrukturanalyse von 69d	290
5	Literaturverzeichnis	295

Abkürzungsverzeichnis

In dieser Arbeit wurden die gebräuchlichen Abkürzungen gemäß der Anleitung zur Abfassung von Manuskripten für die Zeitschrift “European Journal of Organic Chemistry“ verwendet. Weiterhin wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

a. u.	frei gewählte Einheit (arbitrary unit)
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
CIS	komplex-induzierte Verschiebung (complex induced shift)
CT	charge-transfer
DHNA	1,3-Dihydroxynaphthalin-2-carbonsäure
DNN	Dinaphthonorbornadien
EDA	Elektronen-Donor-Akzeptor
EPS	elektrostatische Potentialoberfläche (electrostatic potential surface)
<i>et al.</i>	und andere (lat.: et alia)
Et ₃ N	Triethylamin
HMBC	Hetero Multiple Bond Connectivity
HMQC	Hetero Multiple Quantum Coherence
<i>i</i> PrOH	Isopropanol
MeI	Methyliodid
MEP	molekulares elektrostatisches Potential (molecular electrostatic potential)
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
OAc	Acetat(gruppe)
OMe	Methoxy(gruppe)
Ph	Phenyl(gruppe)
<i>t</i> BuOK	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

Die supramolekulare Chemie, die Chemie der nichtkovalenten Wechselwirkungen, wurde 1978 von Lehn als eigenständiges Teilgebiet der Chemie klassifiziert.^[1] Im Gegensatz zur molekularen Chemie, die sich mit dem Aufbau von Molekülen durch kovalente Synthese beschäftigt, befasst sich die supramolekulare Chemie mit der auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhenden Assoziation von diskreten Molekülen zu Überstrukturen, die als Supramoleküle bezeichnet werden.^[2] Obwohl bei der Bildung von Supramolekülen die zugrunde liegenden Moleküle ihre Individualität behalten, da keine kovalenten Bindungen gebrochen oder geknüpft werden und somit keine chemischen Reaktionen vorliegen, können die Supramoleküle neue Eigenschaften besitzen, die sich von denen der molekularen Bausteine unterscheiden. Eine besondere Bedeutung kommt der supramolekularen Chemie in biologischen Systemen zu, da Supramoleküle aus Proteinen und Liganden komplexe Prozesse wie beispielsweise die enzymatische Transformation, die Signalübertragung oder den Substanztransport steuern.

Die Partner, die am Aufbau einer supramolekularen Verbindung beteiligt sind, lassen sich aufgrund ihrer Topologie unterscheiden. Nach Cram werden Moleküle, unabhängig von ihrer Größe, als Wirt oder Rezeptor bezeichnet wenn ihre Bindungsstellen im Komplex konvergieren und als Gast oder Substrat wenn ihre Bindungsstellen im Komplex divergieren.^[3] Somit besitzen Rezeptormoleküle immer eine konkave, Substratmoleküle immer eine konvexe Topologie.

Der Vorgang der Bildung eines Supramoleküls aus diskreten Molekülen wird als molekulare Erkennung bezeichnet, die sowohl die Selektion als auch die Bindung von Substratmolekülen durch Rezeptormoleküle beinhaltet. Zwei Modelle, die zur Wirkungsweise von Enzymen entwickelt wurden, beschreiben die molekulare Erkennung.

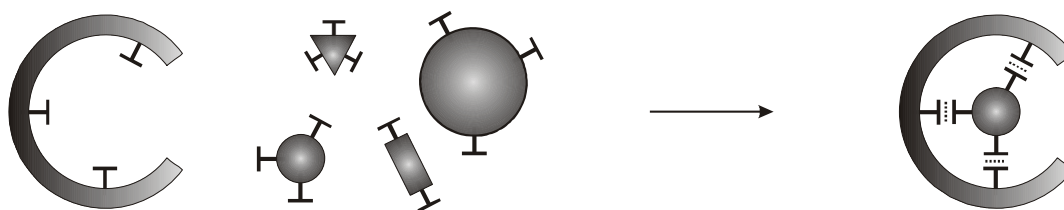


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Schlüssel-Schloss-Prinzips.

Nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip von Fischer liegt das aktive Zentrum eines Enzyms, der Rezeptor, in einer räumlich präorganisierten Matrix vor und bindet nur solche Substrate, die hinsichtlich ihrer Größe, ihrer Form und ihrer Bindungsmotive komplementär zum ihm sind (Abbildung 1.1).^[4] Die erweiterte induced fit-Theorie von Koshland berücksichtigt, dass die Struktur des aktiven Zentrums vieler Enzyme deutlich durch die Wechselwirkung mit einem Substrat verändert wird.^[5] Ihr zufolge kommt es während der Enzym-Substrat-Komplexbildung zu einer substratinduzierten und substratspezifischen Struktur- oder Konformationsänderung im Enzym, die zu komplementären Zuständen führt (Abbildung 1.2).^[6]

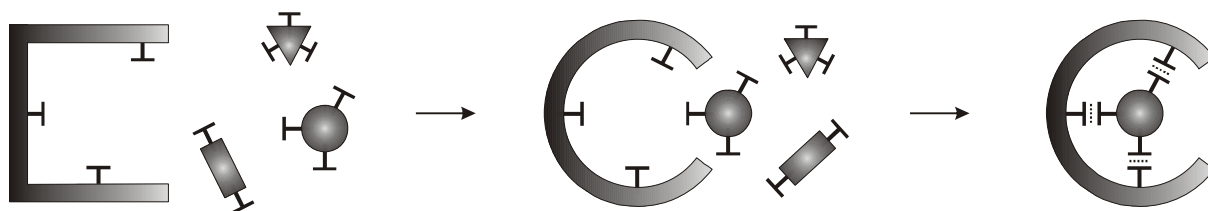


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der induced fit-Theorie.

Neben der molekularen Erkennung ist die Selbstorganisation, die spontane Ausbildung von Überstrukturen auf Basis zwischenmolekularer Kräfte, das zweite wichtige Konzept der supramolekularen Chemie. Durch Selbstorganisation wird in biologischen Systemen die Verknüpfung von Struktur und Funktion der Proteine erreicht, da die Ausbildung von Sekundär-, Tertiär- und Quartärstrukturen eine Folge von zwischenmolekularen Kräften zwischen den Aminosäurebausteinen ist.

Die Leistungsfähigkeit der Kombination der beiden Konzepte der supramolekularen Chemie wird am Aufbau der DNA deutlich.^[7] Die molekulare Erkennung der Basen Adenin und Thymin, sowie Guanin und Cytosin, beruht auf der selektiven Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und führt zur Ausbildung des DNA-Doppelstrangs, der durch Selbstorganisation, die eine Folge von intramolekularen π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen der Basen ist, eine helikale Struktur einnimmt.^[8]

Das Ziel der supramolekularen Chemie ist es, durch die Synthese und das Studium von einfachen Modellsystemen, die zur molekularen Erkennung und Selbstorganisation fähig sind, neue Erkenntnisse über komplizierte supramolekulare Systeme zu erlangen und diese für das Design neuer Werk- und Wirkstoffe nutzbar zu machen.

1.2 Nichtkovalente Wechselwirkungen aromatischer Moleküle

Supramolekulare Prozesse beruhen auf schwachen, aber hoch spezifischen zwischenmolekularen Kräften wie Wasserstoffbrückenbindungen,^[9-13] Ionenpaarbildung^[14-17] und Aren-Aren-Wechselwirkungen^[18-21] sowie den weniger spezifischen van-der-Waals- oder Dispersionskräften. Insbesondere die Aren-Aren-Wechselwirkungen sind sowohl in chemischen als auch in biologischen Erkennungsprozessen, wie der Protein-Ligand-Erkennung, von besonderer Bedeutung.^[22]

Attraktive Wechselwirkungen zwischen aromatischen Einheiten wurden erstmals an der Kristallstruktur von Benzol beobachtet, in der die Benzoleinheiten bevorzugt die Edge-to-Face-Anordnung (Abbildung 1.3) einnehmen.^[23] Durch Molekularstrahlspektroskopie^[24, 25] und ¹H-NMR-Studien^[26] konnte für das Benzoldimer die Edge-to-Face-Anordnung auch in der Gasphase und in flüssigem Benzol nachgewiesen werden. Burley und Petsko fanden bei der Analyse von Proteinkristallstrukturen, dass im Schnitt 60 % der aromatischen Aminosäure-Seitenketten Aren-Aren-Wechselwirkungen eingehen, wobei überwiegend die Edge-to-Face-Anordnung vorliegt.^[27-29]

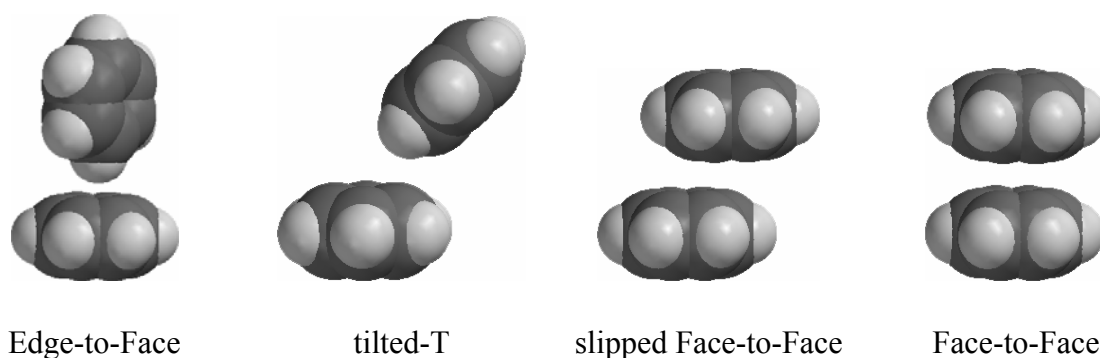


Abbildung 1.3: Relative Orientierungen des Benzoldimers.

Quantenchemische Rechnungen identifizieren die Edge-to-Face-Anordnung des nichtkovalenten Benzoldimers als globales Minimum, obwohl sie sich energetisch nur geringfügig von der tilted-T-Anordnung und der slipped Face-to-Face-Anordnung unterscheidet.^[18, 19, 30-34] Lediglich die Face-to-Face-Anordnung ist energetisch wesentlich ungünstiger (Abbildung 1.3).

Eine anschauliche Interpretation für die Ausbildung von Vorzugsgeometrien zwischen aromatischen Molekülen liefert das Modell des idealisierten π -Atoms von Hunter und Sanders.^[35] Dabei handelt es sich um ein rein elektrostatisches Modell, bei dem die π -Atome aromatischer Einheiten aus Punktladungen konstruiert werden. Orte mit hoher π -Elektronendichte entsprechen einer negativen, Orte mit niedriger π -Elektronendichte einer positiven Ladung. Die relative Größe der Ladungen muss so gewählt werden, dass ihre Summe der Nettoladung des Atoms entspricht. Für ein idealisiertes π -Atom im Benzol ergibt sich die in Abbildung 1.4 dargestellte Ladungsverteilung.

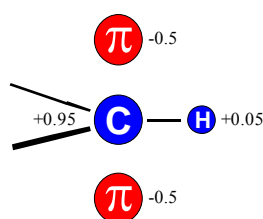


Abbildung 1.4: Idealisiertes π -Atom im Benzol nach dem Modell von Hunter und Sanders.^[35]

Die Anwendung dieses einfachen Modells auf die möglichen Orientierungen des Benzoldimers zeigt, dass in den energetisch günstigen Orientierungen jeweils attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Orten entgegengesetzter Ladung wirken, während es in der energetisch ungünstigen Face-to-Face-Anordnung zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen Orten gleicher Ladung kommt.

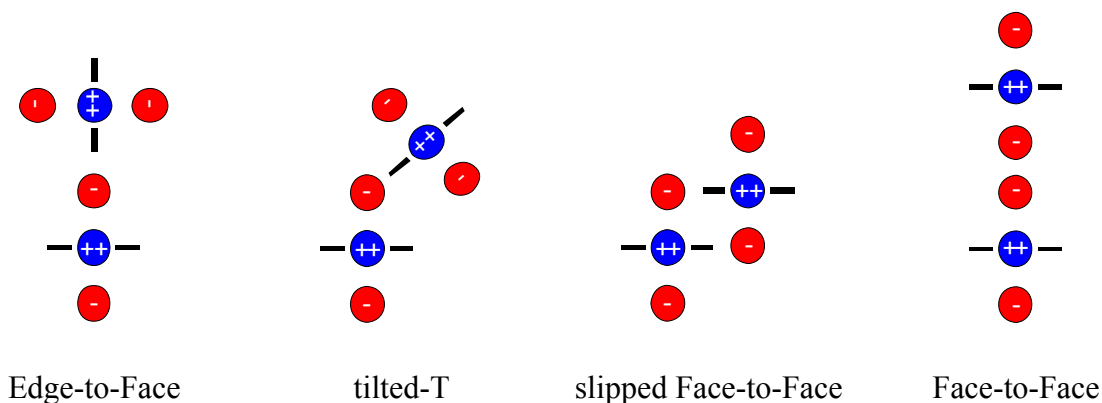


Abbildung 1.5: Relative Orientierungen des Benzoldimers im Modell des idealisierten π -Atoms von Hunter und Sanders.^[35]

Obwohl das Modell von Hunter und Sanders^[35] die Strukturen des Benzoldimers qualitativ korrekt beschreibt, zeigen neuere Ab-initio-Studien, dass es den Einfluss der Elektrostatik überbewertet.^[36] Heute wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass die London-Dispersionswechselwirkung den Hauptbestandteil der Stabilisierungsenergie des Benzoldimers bildet, obwohl die elektrostatische Komponente, die auf dem Quadrupolmoment des Benzols (Abbildung 1.6) basiert, einen beachtlichen Einfluss auf die Wechselwirkungsgeometrie ausübt.^[22]

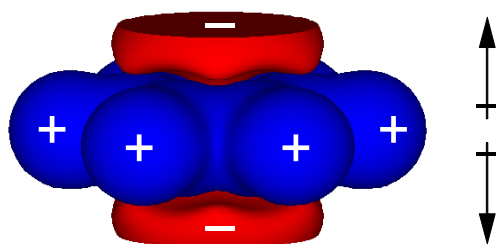


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Quadrupolmoments von Benzol.

Der stabilisierende Einfluss der Edge-to-Face-Anordnung wurde von Wilcox *et al.* mit Hilfe einer molekularen Torsionswaage untersucht.^[20, 37] Dabei konnte nachgewiesen werden, dass aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den terminalen Arylgruppen das Konformerengleichgewicht der in Abbildung 1.7 gezeigten Ester sowohl im festen Zustand als auch in Lösung auf der Seite der gefalteten Konformation liegt. Der Einfluss der Substituenten X auf das Konformerengleichgewicht lässt sich nicht allein durch elektrostatische Wechselwirkungen erklären und deutet auf einen erheblichen Beitrag dispersiver Wechselwirkungen hin.

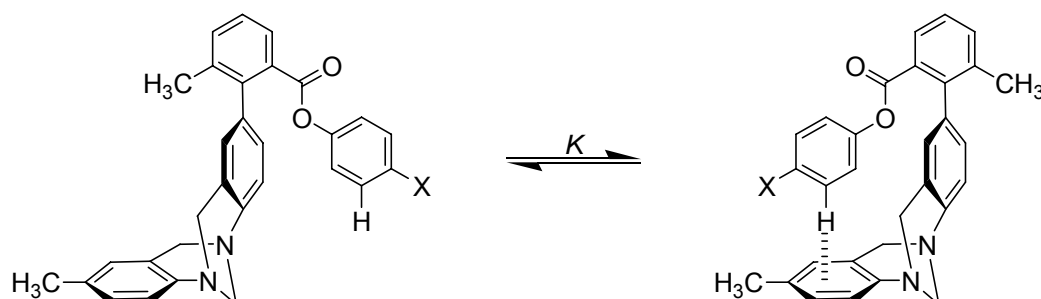


Abbildung 1.7: Molekulare Torsionswaage nach Wilcox *et al.*^[20, 37] Links offene, rechts gefaltete Konformation.

Siegel *et al.* untersuchten die Rotationsbarrieren in 1,8-Diarylnaphthalinen (Abbildung 1.8) und konnten durch Variation der Substituenten X und Y die Face-to-Face-Wechselwirkung analysieren.^[38] Die Experimente bestätigen das Modell von Hunter und Sanders,^[35] nach dem die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei parallel angeordneten Aromaten repulsiv ist und empfindlich auf eine Variation der Ringsubstituenten reagiert. Durch elektronenziehende Substituenten wird die elektrostatische Abstoßung verringert, die ungünstige Face-to-Face-Anordnung stabilisiert und die Rotationsbarriere erhöht. Elektronenschiebende Substituenten hingegen erhöhen die elektrostatische Abstoßung, destabilisieren die Face-to-Face-Anordnung und führen zu einer Erniedrigung der Rotationsbarriere.

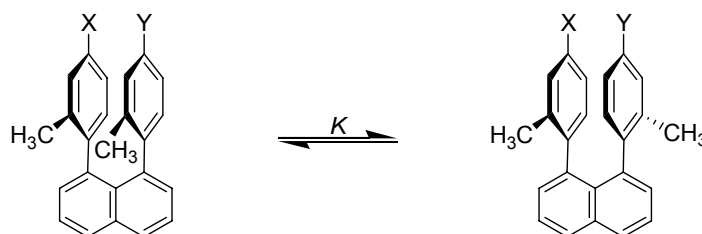


Abbildung 1.8: Konformationsgleichgewicht der von Siegel *et al.* untersuchten 1,8-Diarylnaphthaline.^[38]

Kommen Aren-Aren-Wechselwirkungen zwischen aromatischen Einheiten mit unterschiedlichem Elektronenbedarf zustande, so werden sie als Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Wechselwirkungen bezeichnet.^[39] Die resultierenden EDA-Komplexe werden oft auch Charge-Transfer (CT)-Komplexe genannt, obwohl die eigentliche CT-Wechselwirkung nur einen geringen Einfluss auf die Stabilität dieser Komplexe besitzt.^[40]

Neben den Aren-Aren-Wechselwirkungen sind auch Kation- π -Wechselwirkungen in der supramolekularen Chemie von besonderer Bedeutung.^[22, 41] Kebarle *et al.* fanden, dass Benzol in der Lage ist, Alkalimetallionen in der Gasphase zu komplexieren.^[42] Nachfolgende Gasphasenexperimente zeigten, dass Aromaten mit einer ganzen Reihe organischer und anorganischer Kationen stabile Komplexe bilden.^[41] Nach quantenchemischen Rechnungen nimmt dabei das Kation, in Übereinstimmung mit dem Quadrupolmoment des Benzols, stets eine Position entlang der C_6 -Achse über der Ringebene ein (Abbildung 1.9).

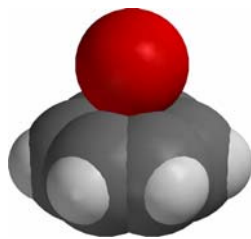


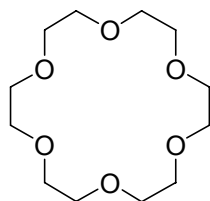
Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der Kation- π -Wechselwirkung am Beispiel des Kaliumkation-Benzol-Komplexes.

1.3 Synthetische Rezeptoren

Zum Studium zwischenmolekularer Kräfte und supramolekularer Prozesse wurden verschiedene synthetische Rezeptoren entwickelt, die, obwohl es sich um relativ einfache Systeme handelt, als Modelle für komplizierte biologische Systeme dienen.^[43] Der Erfolg beim Design eines Rezeptors wird dabei von mehreren Faktoren bestimmt. Breslow^[44] erkannte, dass durch eine gute Präorganisation des Wirts entropisch ungünstige konformative Reorganisationsprozesse entfallen, wodurch die Komplexbildung begünstigt wird. Neben der Präorganisation ist die Anzahl^[45] und die Größe^[46] der Kontaktflächen zwischen Wirt und Gast ein entscheidender Faktor. Je mehr komplementäre Kontaktstellen vorhanden sind und umso größer die Kontaktfläche ist, desto ausgeprägter ist die molekulare Erkennung.

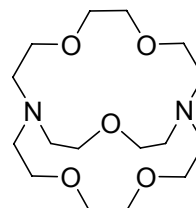
Gut präorganisierte Rezeptoren zur Komplexbildung von Alkali- und Erdalkalikationen entwickelten Pedersen^[47-49] und Lehn^[50]. Pedersens Kronenether, die so genannten Coronanden, besitzen eine makrozyklische, Lehns Kryptanden eine käfigartige Struktur (Abbildung 1.10).

a)



[18] Krone-6

b)



[2.2.1]

Abbildung 1.10: Exemplarische Darstellung eines a) Kronenethers nach Pedersen;^[47-49] b) Kryptanden nach Lehn.^[50]

Zur Komplexierung aromatischer Moleküle wurden neben Makrozyklen wie Cyclodextrinen,^[51-53] Cyclophanen,^[41, 54-56] Carceranden^[57, 58] und Cryptophanen,^[59-61] die das Prinzip der Präorganisation optimal erfüllen, auch offene Strukturen synthetisiert, die flexibel genug sind, um sich an die Substratgröße und -geometrie anpassen zu können. Rezeptoren dieser zweiten Kategorie, in denen unter Ausbildung einer Kavität zwei Seitenwände durch eine rigide oder flexible “Spacer“-Einheit verbunden sind, wurden erstmals von Chen und Whitlock^[62] beschrieben und aufgrund ihrer Funktionsweise (Abbildung 1.11) als molekulare Pinzetten klassifiziert.

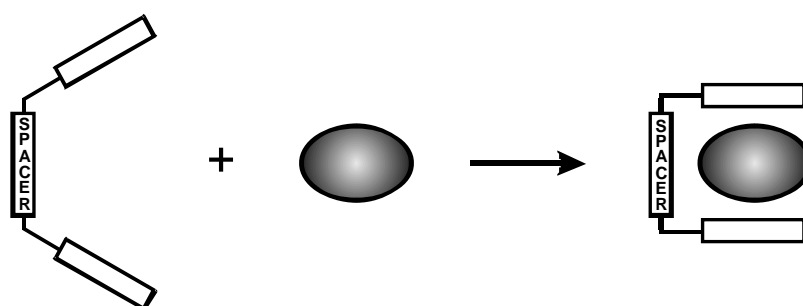


Abbildung 1.11: Funktionsweise von molekularen Pinzetten. Der trotz seiner acyclischen Struktur gut präorganisierte Rezeptor kann sich optimal an die Substratgröße anpassen.

Die ersten von Chen und Whitlock entwickelten Pinzetten bestanden aus flexiblen oder rigiden Alkyl-“Spacer“-Einheiten und zwei Koffein-Seitenwänden, zwischen denen aromatische Moleküle wie 1,3-Dihydroxynaphthalin-2-carbonsäure (DHNA) durch π - π -Wechselwirkungen gebunden werden.^[62]



Abbildung 1.12: Molekulare Pinzetten nach Chen und Whitlock.^[62]

Rezeptor **1** mit flexibler “Spacer“-Einheit komplexiert DHNA bei Raumtemperatur in wässriger Lösung mit einer Assoziationskonstante von $K_a = 10^3 \text{ M}^{-1}$, während Rezeptor **2** mit rigider “Spacer“-Einheit unter gleichen Bedingungen einen deutlich stärkeren Komplex bildet ($K_a = 10^4 \text{ M}^{-1}$). Die Erhöhung der Assoziationskonstanten ist hier auf die bessere Präorganisation des Rezeptors **2** zurückzuführen.

Die von Zimmerman *et al.* untersuchten Pinzetten des Typs **3** besitzen Aciridin-, Anthracen- oder Phenanthren- Seitenwände und bilden mit polycyclischen Nitroaromaten wie 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon starke EDA-Komplexe, die nur aufgrund von π - π -Wechselwirkungen stabilisiert werden.^[39, 63-65] An diesen Rezeptoren kann der Einfluss der Polarisierbarkeit der Kontaktstellen auf die Komplexbildungsstärke untersucht werden. So steigt in Folge der besseren Polarisierbarkeit die Assoziationskonstante zwischen der Klammer **3** und 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon stark an, wenn die Aciridin- durch Anthracen-Seitenwände ersetzt werden.^[63]

Bei den von Nolte *et al.* beschriebenen molekularen Klammern des Typs **4** besteht die zentrale “Spacer“-Einheit aus einer Glycoluril-Einheit, an die unterschiedlich substituierte Benzol- und Naphthalineinheiten als Seitenwände anelliert werden können.^[66] Damit ist es möglich, den Einfluss von Größe und elektrostatischer Natur des Wirts auf die Komplexbildung mit aromatischen Molekülen zu untersuchen.

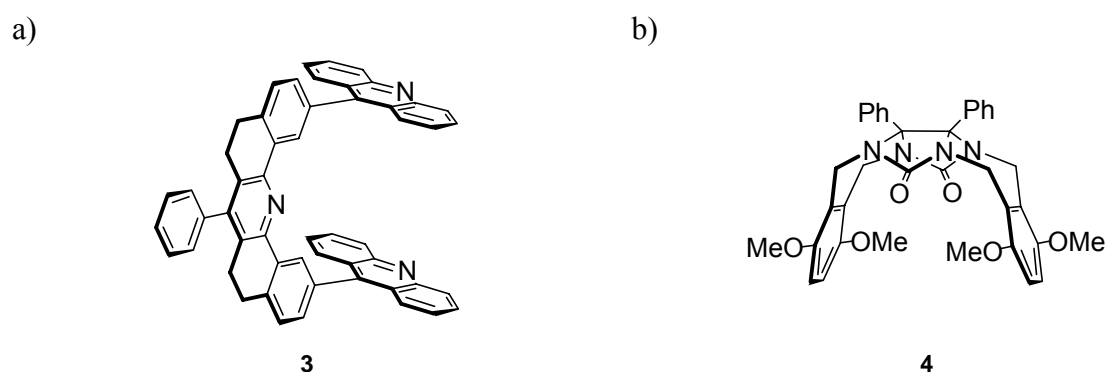
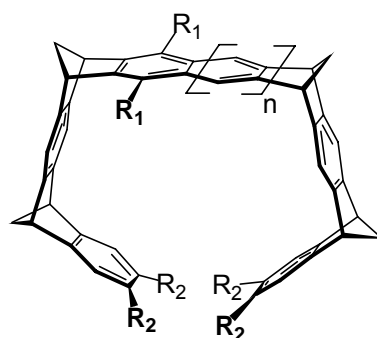


Abbildung 1.13: Molekulare a) Pinzette nach Zimmerman *et al.*^[63, 65]; b) Klammer nach Nolte *et al.*^[66]

In Essen gelang Benkhoff^[67, 68] die Synthese der mit Estergruppen an den terminalen Benzolringen funktionalisierten molekularen Pinzetten **5** und **6**, die er aus Norbornadien-, Benzol- und Naphthalineinheiten durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen nach dem von Stoddart *et al.* entwickelten Prinzip eines molekularen LEGO^[69, 70] aufbauen konnte. Diese

Pinzetten zeigen in Lösung nur schwache Rezeptoreigenschaften gegenüber benzoiden Aromaten oder Aliphaten.

Kamieth^[71, 72] und Burkert^[72, 73] synthetisierten im Rahmen ihrer Dissertationen die an den terminalen Benzolringen unsubstituierten Benzol- und Naphthalinpinzetten **7a-d** und **8a,b,d**. Diese bilden in Lösung stabile Komplexe mit elektronenarmen, neutralen und kationischen Substraten. Aufgrund der Größe der Kavität bilden die Rezeptoren des Typs **7** dabei stabilere Komplexe mit aliphatischen Gästen, während der Rezeptortyp **8** besser zur Komplexierung aromatischer und chinoider Substrate geeignet ist. Quantenchemische Rechnungen^[74, 75] zeigen, dass die Oberfläche der Kavitätsinnenseite der Pinzetten **7** und **8** ein auffällig negatives elektrostatisches Potential besitzt, wodurch die selektive Komplexierung von elektronenarmen Gästen begünstigt wird. Das elektrostatische Potential in der Kavität der Pinzetten **5** und **6** ist infolge der elektronenziehenden Wirkung der Estersubstituenten deutlich weniger negativ. Dies erklärt, warum **5** und **6** sehr viel schwächere Komplexe mit elektronenarmen Substraten bilden als die Pinzetten des Typs **7** und **8**. Allerdings reicht der Elektronenzug der Estergruppen in **5** und **6** nicht zu einer Umpolung des elektrostatischen Potentials aus, so dass **5** und **6** auch keine elektronenreichen Substrate komplexieren.



$n = 0$; $R_1 = \text{OMe}$; $R_2 = \text{CO}_2\text{Me}$:	5
$n = 1$; $R_1 = \text{OMe}$; $R_2 = \text{CO}_2\text{Me}$:	6
$n = 0$; $R_2 = \text{H}$:	7
$n = 1$; $R_2 = \text{H}$:	8

a: $R_1 = \text{H}$; **b:** $R_1 = \text{OAc}$; **c:** $R_1 = \text{OH}$; **d:** $R_1 = \text{OMe}$

Abbildung 1.14: Molekulare Pinzetten nach Klärner *et al.*^[67, 68, 71-73]

Um den Einfluss der Rezeptortopologie auf die Stabilität und Struktur der Komplexe zu studieren, wurden die dimethylen-überbrückten molekularen Klammern **9a-d** und **10b** synthetisiert.^[76, 77] Komplexierungsstudien mit den Rezeptoren **9** zeigen, dass sie

elektronenarme aromatische und chinoide Substrate binden können, aber im Vergleich zu den Pinzetten **8** deutlich schwächere Komplexe bilden. Aufgrund ihrer offeneren Struktur sind die Klammern **9a-d** jedoch weniger selektiv in Bezug auf die Größe der Gastmoleküle als die Pinzetten **8** und damit in der Lage auch sterisch anspruchsvollere Substrate wie 2,4-Dinitrofluorbenzol zu binden, die von den Pinzetten **8** nicht komplexiert werden.

Die im Vergleich zu den Pinzetten schwächeren Rezeptoreigenschaften der Klammern **9** sind im Wesentlichen eine Folge der geringeren Zahl von Bindungsstellen (drei in **9** gegenüber fünf in **7**) sowie ihrer offenen Topologie. Zur Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat findet nach Kristallstrukturanalysen^[76, 77] eine Kontraktion der Naphthalin-Seitenwände der Klammern **9** statt, die einen Anstieg der potentiellen Energie des Rezeptors bewirkt. Für die Pinzetten **8** ist eine derartige Verzerrung der Rezeptorgeometrie zur Ausbildung attraktiver Aren-Aren-Wechselwirkungen im Komplex aufgrund ihrer Topologie nicht erforderlich. Ein weiterer Faktor ist, dass nach quantenchemischen Rechnungen^[75] der Betrag des elektrostatischen Potentials auf der Oberfläche der Kavitätssinnenseite der Klammern **9** kleiner ist als bei den Pinzetten **8**. Da Aren-Aren-Wechselwirkungen sowohl auf dispersiven als auch elektrostatischen Anteilen beruhen, kommt es bei den Klammern **9** zu schwächeren Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen.

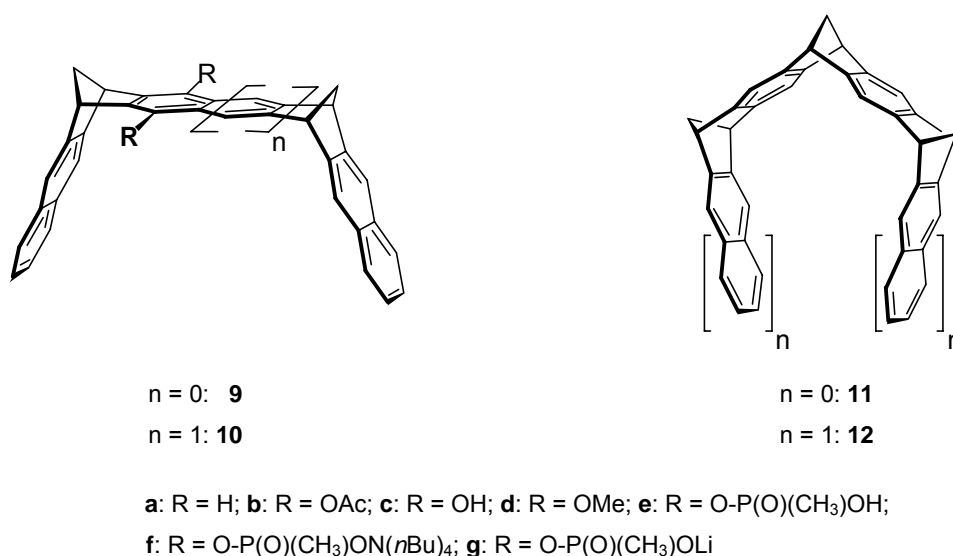


Abbildung 1.15: Molekulare Klammern nach Klärner *et al.*^[76-81]

Zum Studium der Rezeptoreigenschaften des Rezeptortyps **9** in Wasser wurde die hydrophile, phosphonat-substituierte Klammer **9f** synthetisiert.^[81] Diese komplexiert in protischen Lösungsmitteln selektiv *N*-Alkylpyridiniumsalze wie *N*-Methylnicotinamid oder NAD^+ . Nachfolgende Untersuchungen zeigten, dass **9f** eine ganze Reihe biologisch relevanter Moleküle bindet, wobei in Wasser stabilere Komplexe gebildet werden als in Methanol, was auf einen erheblichen Beitrag hydrophober Wechselwirkungen hindeutet.^[78]

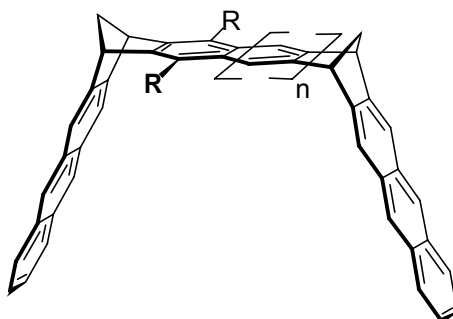
Um die Vorteile einer offenen Rezeptortopologie mit einer Struktur zu kombinieren, die bei der Komplexbildung keine Kompression der Seitenwände erfordert, wurden die trimethylen-überbrückten molekularen Klammern **11** und **12** synthetisiert.^[79, 80] Komplexierungsstudien zeigen, dass die Rezeptoreigenschaften von **12** zwischen denen der Pinzetten **8** und der Klammern **9** liegen. Eine Ausnahme ist der Komplex von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB) mit der Klammer **12** ($K_a = 1.4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$),^[79, 80] der deutlich stabiler ist als der mit der Pinzette **8b** ($K_a = 7.3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$)^[82] und der mit der Klammer **9b** ($K_a = 1.4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$).^[76, 77]

1.4 Ziel der Arbeit

In dieser Arbeit sollen Rezeptoren des Typs **13** und **14**, in denen die Naphthalin-Seitenwände der Klammern **9** und **10** durch Anthracen-Seitenwände ersetzt sind, synthetisiert und ihre supramolekularen Eigenschaften untersucht werden. Durch die vergrößerten van-der-Waals-Kontaktflächen ist zu erwarten, dass die Klammern **13** und **14** deutlich stabilere Komplexe mit aromatischen Gästen bilden als die Klammern **9** und **10** und auch sterisch anspruchsvollere Substrate binden.

Da viele Anthracen-Systeme eine ausgeprägte Fluoreszenz zeigen, sollen die fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften der neu synthetisierten Rezeptoren untersucht werden, um zu überprüfen, ob sie sich als Fluoreszenz-Sonden zur Erkennung aromatischer Moleküle nutzen lassen.

Des Weiteren sollen unter Verwendung von Phosphonat-Substituenten die hydrophilen Anthracenklammern **13f** und **13g** synthetisiert und ihr Rezeptorpotential in Methanol und Wasser untersucht werden.



$n = 0$: **13**

$n = 1$: **14**

a: R = H; **b**: R = OAc; **c**: R = OH; **d**: R = OMe; **e**: R = O-P(O)(CH₃)OH;
f: R = O-P(O)(CH₃)O⁻N(nBu)₄⁺; **g**: R = O-P(O)(CH₃)O⁻Li⁺

Abbildung 1.16: Molekulare Klammern mit Anthracen-Seitenwänden.

2 Durchführung

2.1 Design der molekularen Anthracenklammern

Die molekularen Klammern **9** und **10** sind aufgrund ihrer offeneren Topologie deutlich schwächere Rezeptoren als die molekularen Pinzetten **8**. Kristallstrukturanalysen^[76, 77] zeigen, dass bei der Komplexbildung eine Kontraktion der Naphthalin-Seitenwände der Klammern **9** stattfindet, wodurch es zwischen Rezeptor und Substrat zur Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen kommt. Gleichzeitig steigt jedoch die potentielle Energie des Rezeptors an, da die Kontraktion der Naphthalin-Seitenwände im Wesentlichen durch die Bindungswinkeldeformation der Norbornadieneinheiten erfolgt. Abbildung 2.1 zeigt als repräsentatives Beispiel die Kristallstruktur des Komplexes **TCNB@9c**. Der terminale CC-Abstand der beiden Naphthalin-Seitenwände der Klammer **9c** im Komplex beträgt 7.8 Å und ist damit um 2.2 Å gegenüber dem Gleichgewichtsabstand der freien Klammer **9c** komprimiert.^[76, 77]

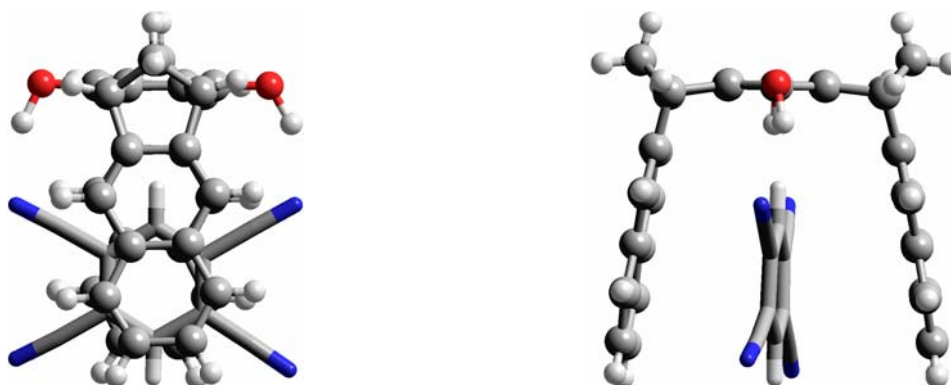
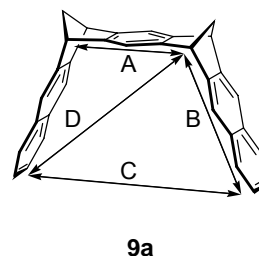
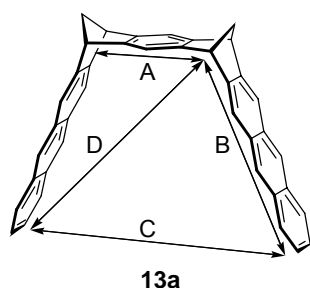


Abbildung 2.1: Kristallstruktur des Komplexes **TCNB@9c**. Links Front-; rechts Seitenansicht.

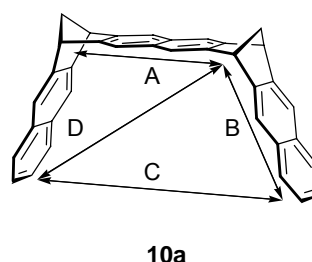
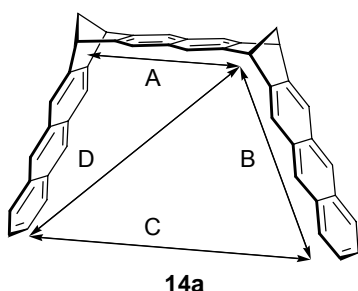
Gleichzeitig lässt die Kristallstruktur des Komplexes **TCNB@9c** erkennen, dass nur mit den terminalen Ringen der Naphthalin-Seitenwände van-der-Waals-Kontakt besteht und somit nur mit diesen attraktive π - π -Wechselwirkungen ausgebildet werden. Das Substrat kann nicht höher in der Kavität liegen, da zwischen ihm und der zentralen “Spacer“-Einheit des Rezeptors bereits van-der-Waals-Kontakt besteht. Eine weitere Verkürzung des Abstandes zwischen Substrat und zentraler “Spacer“-Einheit würde zur Durchdringung der

van-der-Waals-Radien von Rezeptor und Substrat und damit zu repulsiven Wechselwirkungen führen. Effektiv steht damit lediglich die van-der-Waals-Kontaktfläche der beiden terminalen Ringe der Naphthalin-Seitenwände zur Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen zur Verfügung.

Zur Optimierung der Rezeptoreigenschaften der Klammern **9** und **10** muss demnach die van-der-Waals-Kontaktfläche des Rezeptors vergrößert werden. Abbildung 2.2 zeigt die mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] und der semiempirischen PM3-Methode^[84, 85] berechneten Strukturparameter der Klammern **13a** und **14a** in denen die Naphthalin-Seitenwände der Klammern **9a** und **10a** durch Anthracen-Seitenwände ersetzt sind.



	d (C-C) [Å]		d (C-C) [Å]	
	MMFF94	PM3	MMFF94	PM3
A	5.23	5.26	5.23	5.26
B	8.74	8.72	6.29	6.29
C	12.15	11.76	10.22	9.93
D	11.83	11.74	9.65	9.58



	d (C-C) [Å]		d (C-C) [Å]	
	MMFF94	PM3	MMFF94	PM3
A	7.68	7.69	7.68	7.70
B	8.74	8.72	6.29	6.28
C	14.73	14.70	12.76	12.37
D	13.76	13.75	11.73	11.61

Abbildung 2.2: Strukturparameter molekularer Klammern. Die Geometrieoptimierung erfolgte mittels MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] und der semiempirischen PM3-Methode.^[84, 85]

“Molecular-Modeling“-Studien an dem Komplex **TCNB@13a** (Abbildung 2.3) zeigen, dass das Substrat im Fall der Anthracenklammern **13** bevorzugt eine Position zwischen den zentralen Ringen der Anthraceneinheiten einnimmt. Zusätzlich stehen die terminalen Ringe der Anthracen-Seitenwände zur Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zur Verfügung, so dass sich die effektive van-der-Waals-Kontaktfläche im Vergleich zu den Naphthalinklammern **9** um etwa 50 % erhöht.

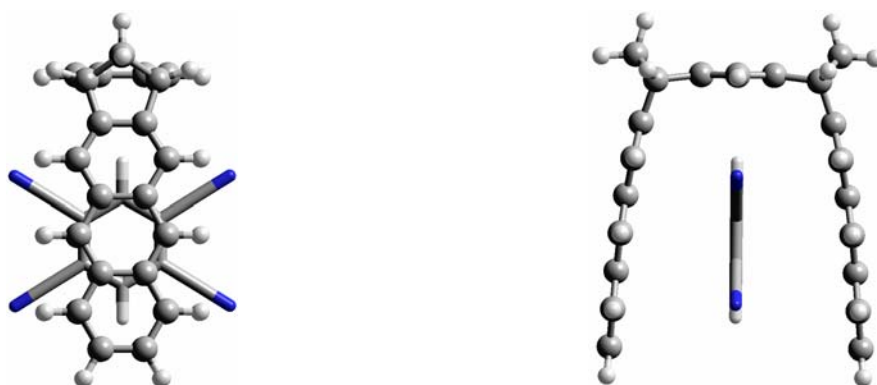


Abbildung 2.3: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] optimierte Struktur des Komplexes **TCNB@13a**. Links Front-; rechts Seitenansicht.

Insbesondere bei sterisch sehr anspruchsvollen Substraten sollte die Vergrößerung der van-der-Waals-Kontaktfläche eine deutliche Zunahme der Komplexstabilitäten bewirken. So füllt nach MMFF94-Kraftfeldrechnungen^[83, 84] das Buckminsterfulleren C_{60} die Kavität der Anthracenklammer **14a** optimal aus, während die Kavität der Naphthalinklammer **10a** zu klein für eine wirksame Substratbindung erscheint (Abbildung 2.4).

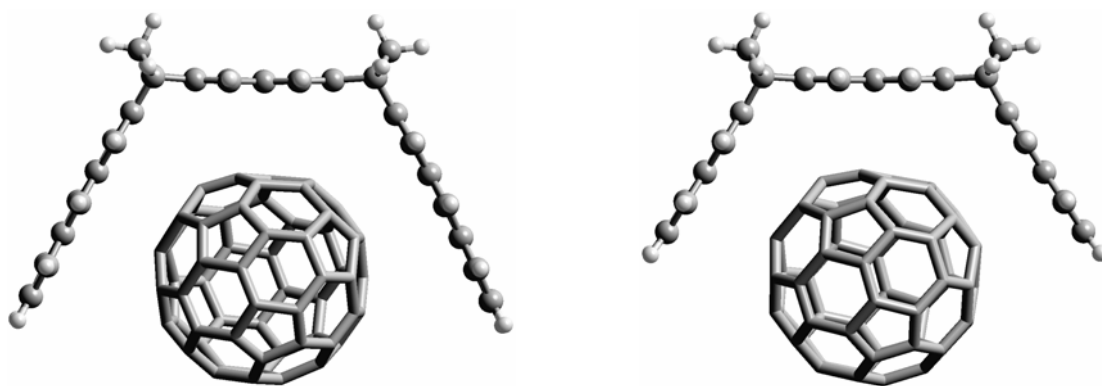


Abbildung 2.4: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] optimierte Strukturen der Komplexe **C_{60} @14a** (links) und **C_{60} @10a** (rechts).

2.2 Molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit

2.2.1 Synthese der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit

Die molekularen Klammern des Typs **9** und **13** bestehen formal aus einer bis(norbornadien)anellierten Benzol-“Spacer“-Einheit **15**, an die Naphthalin- oder Anthracen-Seitenwände anelliert sind.

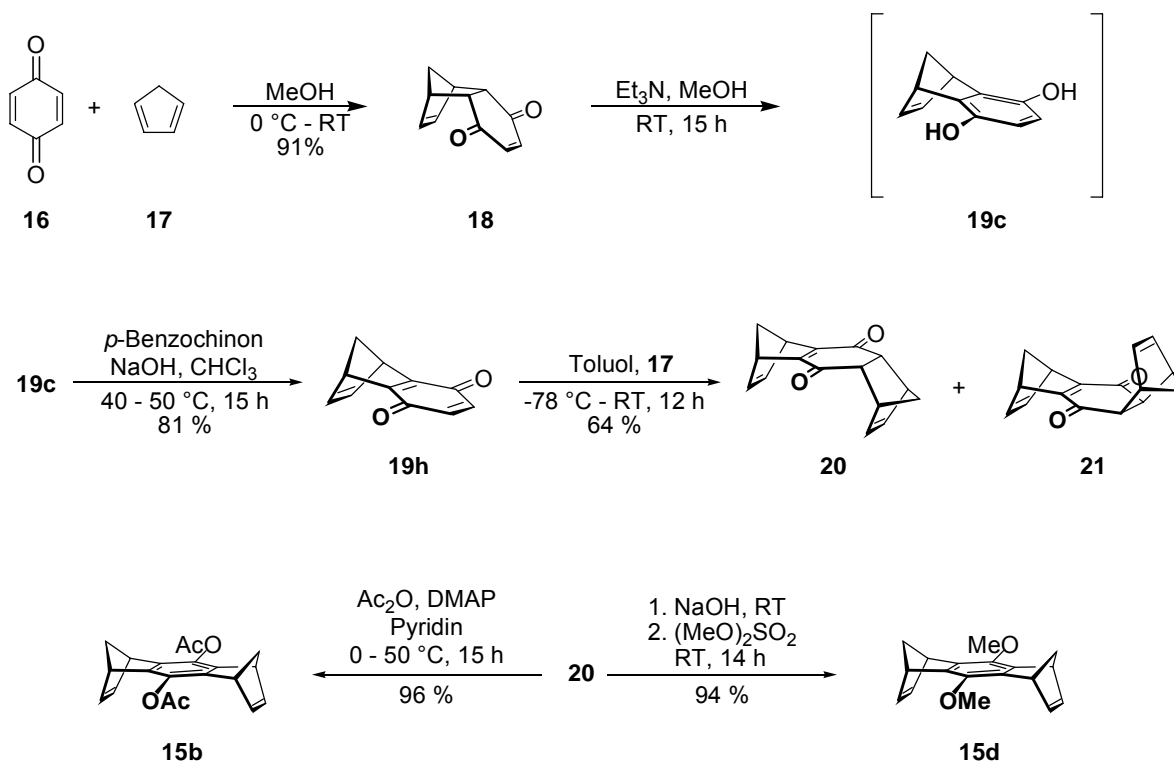


Abbildung 2.5: Synthese der Benzol-“Spacer“-Einheiten nach Klärner *et al.* [76, 77, 86]

Die Benzol-“Spacer“-Einheiten **15b** und **15d** lassen sich durch die in Abbildung 2.5 gezeigte vierstufige Synthese darstellen. Das Diels-Alder-Addukt **18** aus *p*-Benzochinon (**16**) und Cyclopentadien (**17**) wird unter Basenkatalyse aromatisiert und das intermediär gebildete Hydrochinon **19c** nachfolgend zum Chinon **19h** oxidiert. Die erneute Umsetzung von **19h** mit Cyclopentadien (**17**) in einer weiteren Diels-Alder-Reaktion liefert die beiden durch

fraktionierende Kristallisation trennbare Endione **20** und **21** in einem Isomerenverhältnis von 62:38. Durch basenkatalysierte Aromatisierung in Gegenwart von Acetanhydrid bzw. Dimethylsulfat wird das abgetrennte Endion **20** schließlich in die Bisdienophile **15b** und **15d** überführt.

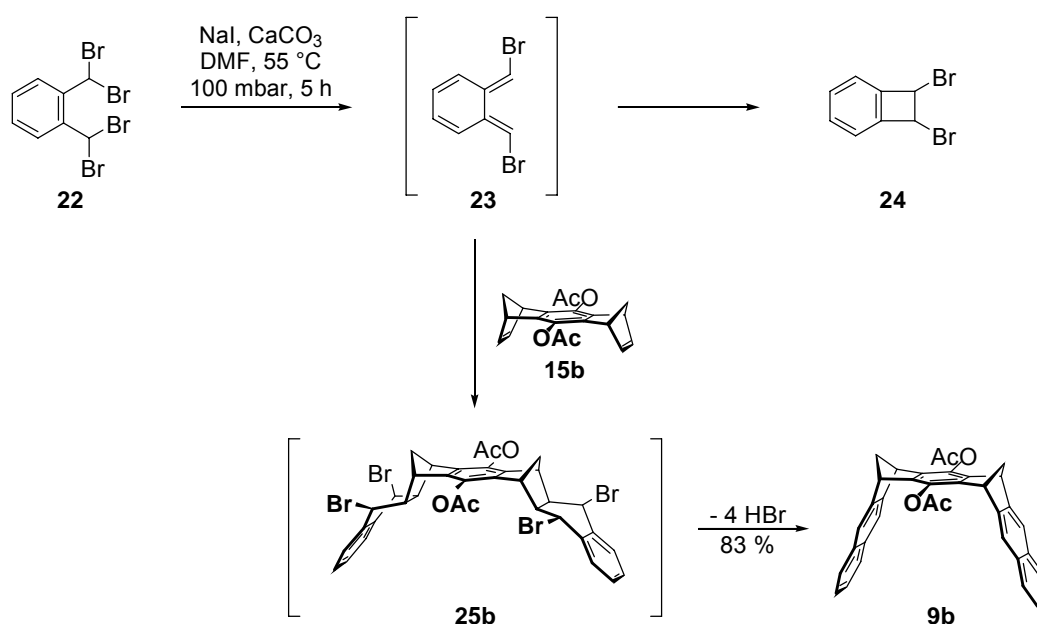


Abbildung 2.6: Synthese der molekularen Naphthalinklammer **9b** über die *o*-Chinodimethan-Route.^[76, 77]

Klärner *et al.*^[76, 77] benutzten eine von Paddon-Row *et al.*^[87] zur Anellierung von Naphthalin an Norbornadien-Systeme entwickelte Reaktion zum Aufbau der Naphthalinklammer **9b**. Unter den in Abbildung 2.6 genannten Reaktionsbedingungen bildet sich aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol (**22**) durch eine 1,4-Brom-Eliminierung zunächst intermediär das *o*-Chinodimethanderivat **23**, welches sowohl einen elektrocyclischen Ringschluss zum Dibrombenzocyclobuten **24** eingehen kann als auch durch das Bisdienophil **15b**^[76, 77, 86] in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden kann. Das primäre Diels-Alder-Addukt **25b** spaltet unter den Reaktionsbedingungen Bromwasserstoff ab und reagiert damit zur Klammer **9b**.

Durch den Einsatz von 2,3-Bis(dibrommethyl)naphthalin (**26**) anstelle von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol (**22**) als *o*-Chinodimethanderivatvorläufer sollten die Anthracenklammern **13** durch eine analoge Reaktion dargestellt werden.

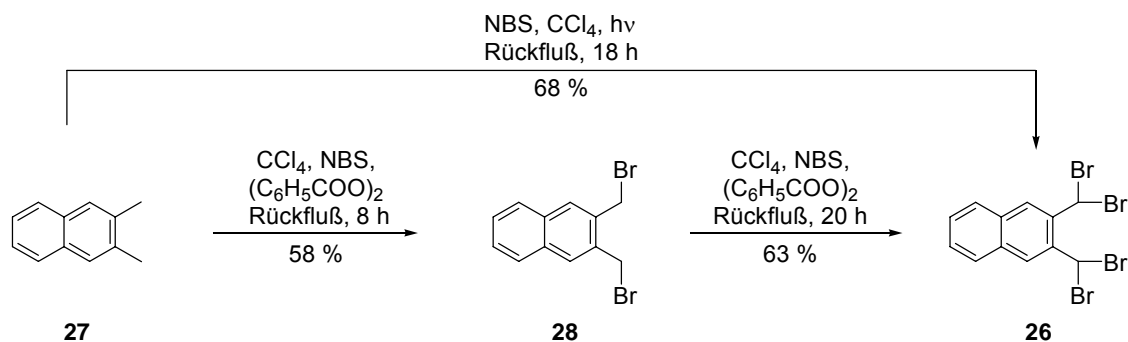


Abbildung 2.7: Synthese von 2,3-Bis(dibromomethyl)naphthalin (**26**).

2,3-Bis(dibromomethyl)naphthalin (**26**) lässt sich nach Ried und Bodem^[88] aus 2,3-Dimethylnaphthalin (**27**) durch Bromierung mit NBS unter Verwendung von Benzoylperoxid als Radikalstarter in einer zweistufigen Synthese mit einer relativ geringen Gesamtausbeute von 37 %^[89] herstellen (Abbildung 2.7). Uns gelang die direkte photochemische Tetrabromierung von 2,3-Dimethylnaphthalin (**27**) in einer Ausbeute von 68% mit einem wesentlich geringeren Material- und Zeitaufwand.

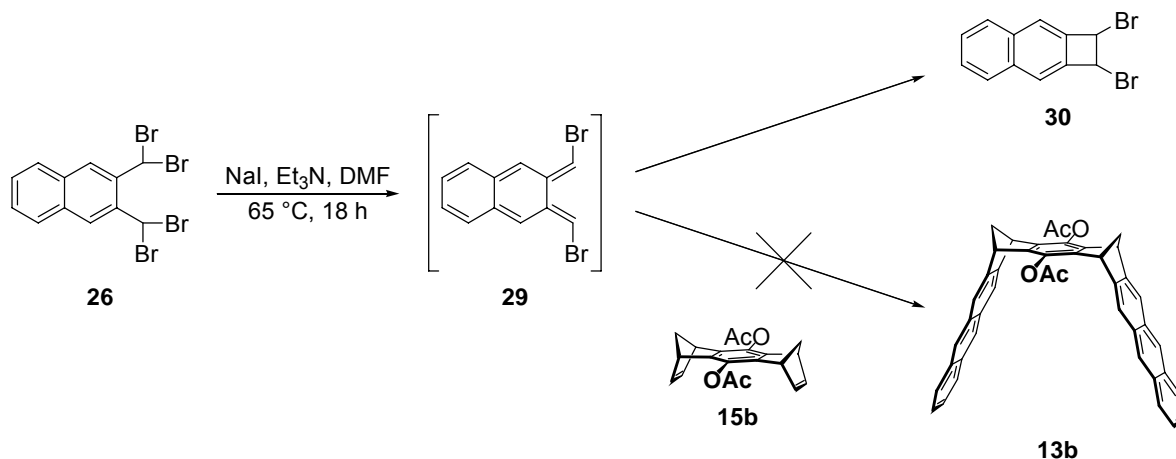


Abbildung 2.8: Versuch zur Darstellung der molekularen Anthracenklammer **13b** über die *o*-Naphthochinodimethan-Route.

Der Versuch, die Anthracenklammer **13b** auf dem in Abbildung 2.8 gezeigten Syntheseweg darzustellen, schlug jedoch fehl. Neben nicht umgesetzten Bisdienophil **15b** konnte als Produkt dieser Reaktion lediglich das Dibromnaphthocyclobuten **30** nachgewiesen werden. Der Grund für das Fehlschlagen der Reaktion liegt vermutlich in der geringeren Stabilität des

intermediär erzeugten *o*-Naphthochinodimethans **29** gegenüber dem *o*-Chinodimethan **23**, welches bei der Synthese der Naphthalinklammer **9b** entsteht.^[87, 90-92] Während in **23** nur die Aromatizität eines Benzolringes aufgehoben ist, wird in **29** die Aromatizität der beiden Ringe des Naphthalinsystems aufgehoben. Daher findet die intramolekulare elektrocyclische Ringschlussreaktion von **29** zum Dibromnaphthocyclobuten **30** offenbar schneller statt als im Fall von **23**, so dass die bimolekulare Diels-Alder-Reaktion hier nicht mehr mit der intramolekularen Ringschlussreaktion konkurrieren kann.

Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung der Anthracenklammern **13** besteht in der Anellierung eines weiteren Benzolrings an die Naphthalin-Seitenwände der Klammern **9**.

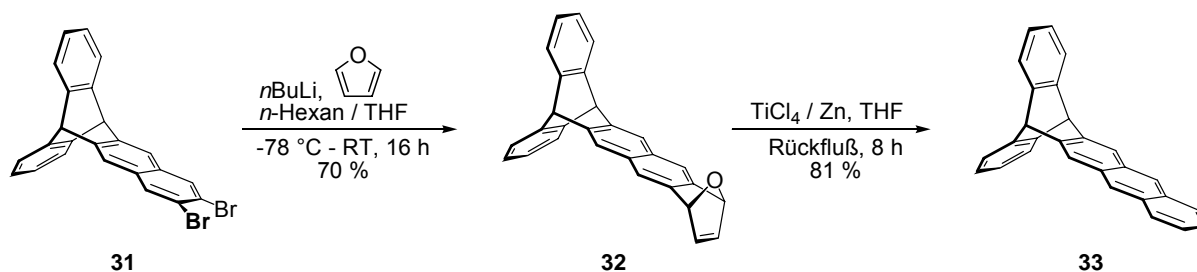


Abbildung 2.9: Anellierung eines Benzol-Rings an 2,3-Dibromnaphthalinderivate nach Hart *et al.*^[93]

Hart *et al.*^[93] beschreiben eine Methode zur Anellierung von Benzol-Ringen an 2,3-Dibromnaphthalinderivate (Abbildung 2.9). Dabei wird aus dem 2,3-Dibromnaphthalinderivat **31** mit *n*-Butyllithium intermediär ein Arin generiert, das mit einem Überschuss Furan in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen wird. Das so gebildete Furan-Addukt **32** wird nachfolgend durch niedervalentes Titan, welches *in situ* durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Zink entsteht, desoxygeniert.

Da terminal mit Brom substituierte Naphthalinklammern schon mit Erfolg synthetisiert wurden,^[77] schien diese Methode auch zum Aufbau der Anthracenklammern **13** geeignet zu sein.

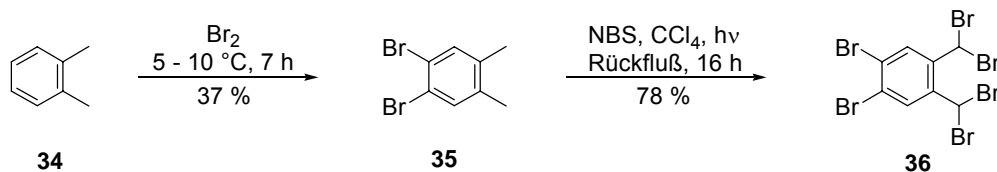


Abbildung 2.10: Synthese von 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibromomethyl)benzol (**36**) nach Klingsberg,^[94] Hanack und

Großhans.^[95]

Zur Darstellung der Tetrabrom-Naphthalinklammer **37b** wird als *o*-Chinodimethanderivatvorläufer 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (**36**) verwendet, das sich in zwei Synthesestufen aus *o*-Xylol (**34**) darstellen lässt (Abbildung 2.10).

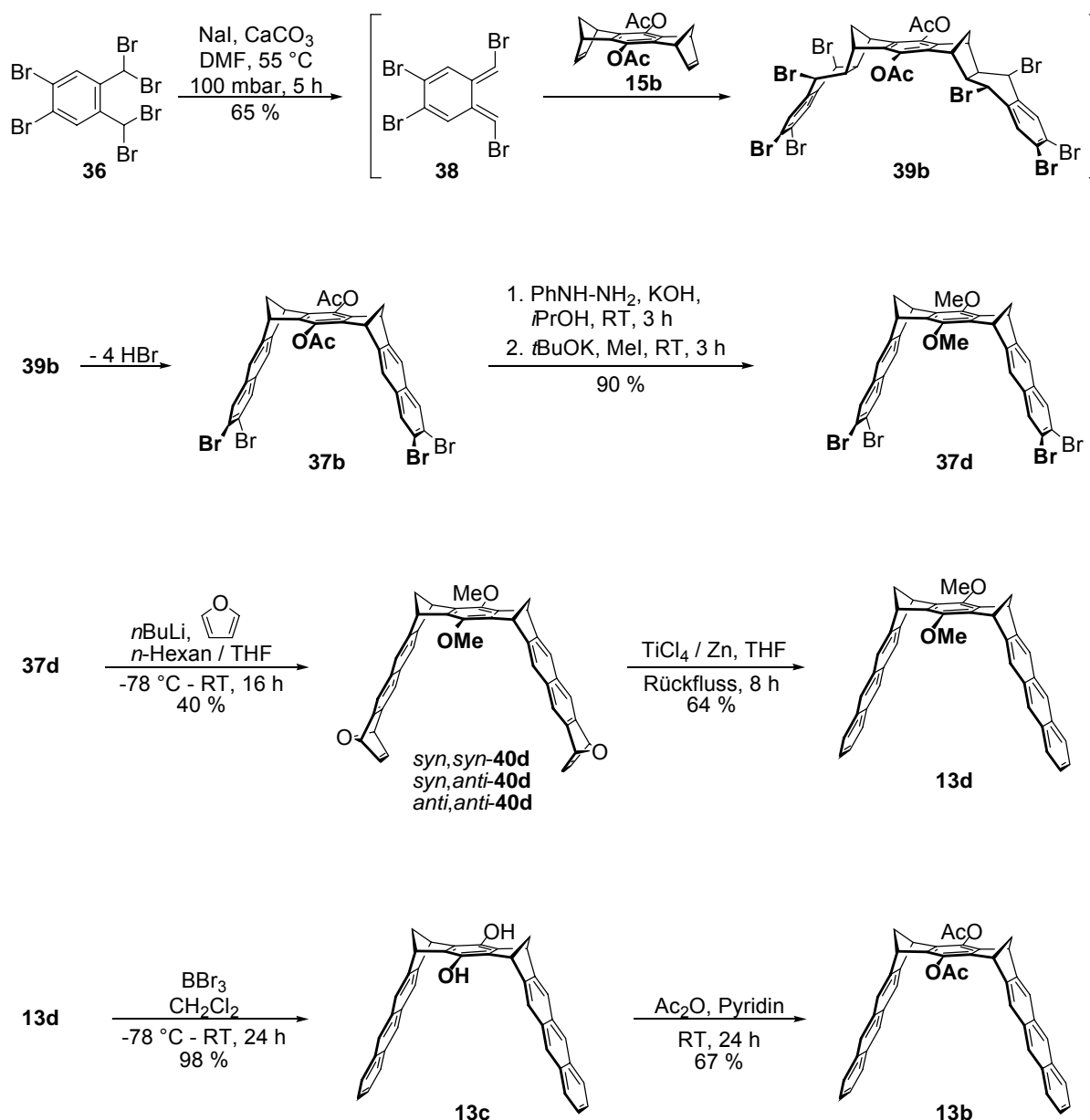


Abbildung 2.11: Synthese der molekularen Anthracenklammern **13b-d** über die *o*-Chinodimethan-Route.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese der Naphthalinklammer **9b** wird 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (**36**) mit dem Bisdienophil **15b** zur Tetrabrom-Naphthalinklammer **37b** umgesetzt (Abbildung 2.11). Da die Acetatgruppen von

37b nicht stabil gegenüber dem im weiteren Syntheseverlauf verwendeten *n*-Butyllithium sind, werden sie durch basische Acetatspaltung mit nachfolgender Methylierung, ohne Isolierung des intermediär auftretenden Hydrochinons **37c**, in Methoxygruppen überführt.

Die dimethoxy-substituierte Klammer **37d** lässt sich auch direkt durch Reaktion von 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl) (**36**) mit dem dimethoxy-substituierten Bisdienophil **15d**^[76, 77, 86] darstellen. Aufgrund der geringen Polarität von **37d** ist die säulenchromatographische Reinigung jedoch deutlich schwieriger als im Fall von **37b** und hat eine unbefriedigende Ausbeute von lediglich 34 % zufolge.

Die nachfolgende Debromierung von **37d** mittels *n*-Butyllithium führt formal zu einem Bisarin, das mit einem Überschuss Furan in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen wird. Dadurch entsteht eine Mischung der drei möglichen stereoisomeren Furanaddukte *syn,syn*-**40d**, *syn,anti*-**40d** und *anti,anti*-**40d** im Verhältnis 1:4 (*syn,anti*-**40d**):2 (Abbildung 2.12), die im analytischen Maßstab durch Säulenchromatographie getrennt werden können.

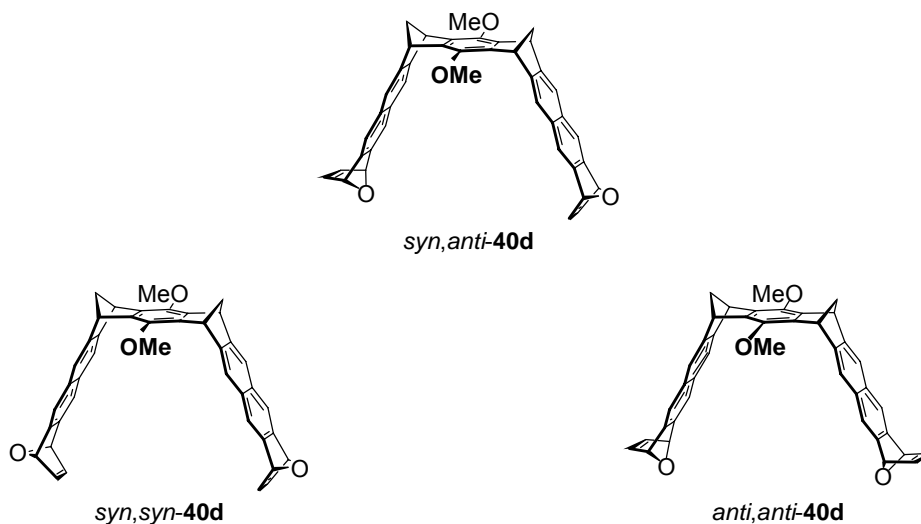


Abbildung 2.12: Strukturen der Furanaddukte *syn,syn*-**40d**, *syn,anti*-**40d** und *anti,anti*-**40d**.

Syn,anti-**40d** kann, da die Protonen der beiden Seitenarme nicht äquivalent sind, aufgrund seines ¹H-NMR-Spektrums eindeutig identifiziert werden. *Syn,syn*-**40d** und *anti,anti*-**40d** lassen sich aufgrund ihrer NMR-Spektren jedoch nicht unterscheiden, da sie die gleiche Symmetrie (Punktgruppe C_{2v}) und somit im NMR-Spektrum die gleiche Anzahl von Signalen besitzen. Auch die H,H-NOESY-Spektroskopie gibt keinen Aufschluss über die

Konfiguration von *syn,syn-40d* bzw. *anti,anti-40d*, da die terminalen Protonen von *syn,syn-40d* ca. 9 Å voneinander entfernt sind und somit kein Kern-Overhauser-Effekt zwischen ihnen beobachtet werden kann. Zur eindeutigen Unterscheidung zwischen *syn,syn-40d* bzw. *anti,anti-40d* wäre daher die Kristallstrukturanalyse von mindestens einem der Isomere erforderlich. Da aber weder *syn,syn-40d* noch *anti,anti-40d* zur Kristallisation gebracht werden konnten, ist bisher keine Unterscheidung zwischen *syn,syn-40d* bzw. *anti,anti-40d* möglich.

Die Desoxygenierung des Isomerengemischs **40d** mit niedervalentem Titan führt zur Anthracenklammer **13d**, die durch Etherspaltung mittels Bortribromid^[96] in die Hydrochinonklammer **13c** überführt werden kann. Durch Acetylierung der Hydrochinonklammer **13c** ist schließlich die diacetoxy-substituierte Anthracenklammer **13b** zugänglich. Die Struktur der Anthracenklammer **13d**, die als Vorstufe zur Synthese von **13b** und **13c** dient, konnte zweifelsfrei durch die spektroskopischen Daten (vgl. Kapitel 4.3.1) und durch die Kristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 2.2.2.4) nachgewiesen werden.

2.2.2 Supramolekulare Eigenschaften der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit

2.2.2.1 Die ¹H-NMR-Titrationsmethode zur Bestimmung von Assoziationskonstanten (K_a), Sättigungsverschiebungen ($\Delta\delta_{\max}$) und Gibbs-Assoziationsenthalpien (ΔG)

Die ¹H-NMR-Spektroskopie hat sich als nützliche Methode zur Untersuchung von supramolekularen Komplexen der molekularen Pinzetten und Klammern erwiesen, da durch die magnetische Anisotropie der Rezeptor-Aren-Einheiten die chemische Verschiebung der Substratprotonen empfindlich beeinflusst wird.^[43] Umgekehrt wird auch die chemische Verschiebung der Rezeptorprotonen durch das Substrat beeinflusst, obwohl dieser Effekt deutlich schwächer ist.^[97, 98]

Anisotropieeffekte sind bei aromatischen Systemen stark ausgeprägt und eine Folge des diamagnetischen Ringstromeffekts.^[99] Dieser beruht darauf, dass ein äußeres Magnetfeld im π -Elektronensystem aromatischer Systeme einen Ringstrom induziert, der seinerseits ein lokales Magnetfeld erzeugt, das innerhalb des aromatischen Systems dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist, außerhalb des aromatischen Systems dieses jedoch verstärkt.

Demzufolge werden Protonen, die sich ober- und unterhalb des aromatischen Ringsystems befinden, magnetisch abgeschirmt und ihre Signale sind im ^1H -NMR-Spektrum hochfeldverschoben, während Protonen, die sich in der Ringebene des aromatischen Systems befinden, magnetisch entschirmt werden und ihre Signale im ^1H -NMR-Spektrum somit tieffeldverschoben erscheinen.

Wird ein Substrat in der Kavität einer molekularen Pinzette oder Klammer gebunden, so befindet es sich im Anisotropiekegel der Rezeptor-Aren-Einheiten. Dadurch werden die Substratprotonen magnetisch abgeschirmt und ihre Signale sind im ^1H -NMR-Spektrum gegenüber den Signalen der Protonen des freien Gastes hochfeldverschoben.

Da bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe die Rezeptor-Substrat-Assoziation und -Dissoziation schnell bezüglich der NMR-Zeitskala verläuft, werden nur Mittelwertsignale von komplexiertem und freiem Gast bzw. Wirt in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet. Daher können die Gleichgewichtskonzentrationen von Rezeptor, Substrat und Komplex nicht direkt aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelt werden, so dass die Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a durch ^1H -NMR-Titrationsexperimente erfolgen muss.

Für den Fall, dass der Rezeptor R mit dem Substrat S einen 1:1 Komplex RS bildet und diese Spezies über ein einfaches Gleichgewicht (1) miteinander verknüpft sind, ergibt sich die Assoziationskonstante K_a nach Gleichung (2) aus dem Massenwirkungsgesetz.



$$K_a = \frac{[\text{RS}]}{[\text{R}] \cdot [\text{S}]} \quad (2)$$

Die Gesamtkonzentrationen an Rezeptor $[\text{R}]_0$ und Substrat $[\text{S}]_0$ ergeben sich aus den Summen von freiem und komplexiertem Rezeptor bzw. Substrat. Mit Gleichung (4) kann die Konzentration des Komplexes aus den Gesamtkonzentrationen bei bekannter Assoziationskonstante K_a berechnet werden.

$$K_a = \frac{[\text{RS}]}{([\text{R}]_0 - [\text{RS}]) \cdot ([\text{S}]_0 - [\text{RS}])} \quad \begin{array}{l} [\text{R}]_0 = [\text{R}] + [\text{RS}] \\ [\text{S}]_0 = [\text{S}] + [\text{RS}] \end{array} \quad (3)$$

$$[\text{RS}] = \frac{1}{2} \left([\text{R}]_0 + [\text{S}]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left([\text{R}]_0 + [\text{S}]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [\text{R}]_0 \cdot [\text{S}]_0} \quad (4)$$

Die beobachtete chemische Verschiebung δ_{obs} der Substratprotonen ist, da der Austausch zwischen komplexiertem und unkomplexiertem Zustand schnell bezüglich der NMR-Zeitskala erfolgt, nur ein gewichteter Mittelwert aus der chemischen Verschiebung der Protonen des freien Substrats δ_0 und der chemischen Verschiebung der Protonen des Substrats bei vollständiger Komplexierung δ_{RS} .

$$\delta_{\text{obs}} = \chi_{\text{S}} \cdot \delta_0 + \chi_{\text{RS}} \cdot \delta_{\text{RS}}$$

$$\chi_{\text{S}} = \frac{[\text{S}]}{[\text{S}] + [\text{RS}]} = \frac{[\text{S}]_0 - [\text{RS}]}{[\text{S}]_0}$$

$$\chi_{\text{RS}} = \frac{[\text{RS}]}{[\text{S}] + [\text{RS}]} = \frac{[\text{RS}]}{[\text{S}]_0}$$
(5)

Das Einsetzen der Stoffmengenanteile χ_{S} und χ_{RS} in Gleichung (5) führt zu einem Ausdruck, der die Änderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration des Komplexes beschreibt.

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{[\text{S}]_0 - [\text{RS}]}{[\text{S}]_0} \cdot \delta_0 + \frac{[\text{RS}]}{[\text{S}]_0} \cdot \delta_{\text{RS}} = \delta_0 - \frac{\delta_0 - \delta_{\text{RS}}}{[\text{S}]_0} \cdot [\text{RS}]$$
(6)

Mit den Definitionen für die komplex-induzierte Verschiebung (CIS) $\Delta\delta_{\text{obs}}$ und die Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$ folgt daraus Gleichung (7).

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{\Delta\delta_{\text{max}}}{[\text{S}]_0} \cdot [\text{RS}]$$

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \delta_0 - \delta_{\text{obs}}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} = \delta_0 - \delta_{\text{RS}}$$
(7)

Die Kombination der Gleichungen (4) und (7) führt schließlich zu Gleichung (8), die die komplex-induzierte Verschiebung in Abhängigkeit von der Assoziationskonstanten K_{a} und der Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$ beschreibt.

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{\Delta\delta_{\text{max}}}{[S]_0} \left(\frac{1}{2} \left([R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left([R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [R]_0 \cdot [S]_0} \right) \quad (8)$$

Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a und der Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$ wird in ^1H -NMR-Experimenten die komplex-induzierte Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ in Abhängigkeit von den Gesamtkonzentrationen an Rezeptor $[R]_0$ und Substrat $[S]_0$ gemessen und Gleichung (8) an die erhaltenen Wertepaare durch iterative Methoden mit Hilfe des Programms TableCurve 2D^[100] angepasst. Aus der so ermittelten Assoziationskonstanten K_a kann die Gibbs-Assoziationsenthalpie ΔG nach Gleichung (9) berechnet werden.

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad R = 1.978 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

Deranleau^[101] konnte zeigen, dass bei einer ^1H -NMR-Titration die genauesten Resultate erzielt werden, wenn die experimentellen Daten den Sättigungsbereich zwischen 0.2 und 0.8 möglichst vollständig abdecken, wobei die Sättigung s als Quotient aus der komplex-induzierten Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ und der Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$ nach Gleichung (10) definiert ist.

$$s = \frac{\Delta\delta_{\text{obs}}}{\Delta\delta_{\text{max}}} \quad (10)$$

Zwei Titrationstechniken haben sich als sehr gut geeignet erwiesen, um den Sättigungsbereich möglichst vollständig abzudecken. Für Komplexe, deren Assoziationskonstante K_a im Bereich zwischen 5 M^{-1} und $1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ liegt, liefert die ^1H -NMR-Titration mit konstanter Substratkonzentration die zuverlässigsten Daten. Dazu wird eine definierte Masse des Rezeptors m_R in ein NMR-Röhrchen eingewogen, in einem definiertem Volumen V einer $[S]_0$ -molaren Substratlösung gelöst und von der Mischung ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Konzentration der Substratlösung $[S]_0$ ist dabei so zu wählen, dass zu Beginn der Titration der Rezeptor in drei- bis vierfachem molaren Überschuss in Bezug auf das Substrat

vorliegt. Durch sukzessive Zugabe definierter Volumina der Substratlösung wird die Rezeptorkonzentration schrittweise erniedrigt, wobei in jedem Titrationsschritt ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen und die chemische Verschiebung der Substratprotonen registriert wird. Für stärkere Komplexe ($K_a > 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) lässt sich der Sättigungsbereich besser durch die ^1H -NMR-Verdünnungstitration abdecken. Dazu werden äquimolare Stoffmengen von Rezeptor n_R und Substrat n_S in einem definierten Volumen des Lösungsmittels V_0 gelöst und in einer Verdünnungsreihe jeweils um die Hälfte verdünnt. Von jedem Verdünnungsschritt wird hier ebenfalls ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen und die chemische Verschiebung der Substratprotonen registriert.

Besitzt ein Substrat zwei oder mehr nichtäquivalente Protonensorten, so kann die Bestimmung der Assoziationskonstante K_a und der Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{max},n}$ prinzipiell für jede Protonensorte durchgeführt werden. Unter Umständen können jedoch die aus verschiedenen Protonensorten bestimmten Werte für die Assoziationskonstante K_a deutlich voneinander abweichen, was auf einen ansteigenden Fehler der Sättigung s mit abnehmender Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max},n}$ zurückgeführt werden kann, da nach Gleichung (11) die Sättigung s direkt mit der Assoziationskonstanten K_a verknüpft ist.^[77]

$$K_a = \left(\frac{1}{[\text{R}]_0 - s \cdot [\text{S}]_0} \right) \cdot \frac{s}{1 - s} \quad (11)$$

Zur Minimierung dieser Fehler wird bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a jeweils die Protonensorte verwendet, die die größte Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max},1}$ im Komplex aufweist. Um die Fehler der Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{max},n}$ der übrigen Protonensorten zu minimieren, werden diese aus der Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max},1}$ der zur Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a herangezogenen Protonensorte und den bei der höchsten Rezeptorkonzentration gemessenen komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{\text{obs},n}$ nach Gleichung (13) berechnet.

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},1}}{\Delta\delta_{\text{max},1}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},2}}{\Delta\delta_{\text{max},2}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},n}}{\Delta\delta_{\text{max},n}} \quad (12)$$

$$\Rightarrow \Delta\delta_{\text{max},n} = \frac{\Delta\delta_{\text{max},1}}{\Delta\delta_{\text{obs},1}} \cdot \Delta\delta_{\text{obs},n} \quad (13)$$

Aus dem Zusammenhang zwischen der Gesamtkonzentration des Rezeptors $[R]_0$ und der Komplexkonzentration $[RS]$ lassen sich nach Gleichung (15) auch die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{max},n}^R$ der Rezeptorprotonen aus der Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\text{max},1}$ der Substratprotonen errechnen, so dass die chemischen Verschiebungen jeder Protonensorte im jeweiligen 1:1 Komplex ermittelt werden können.

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},1}}{\Delta\delta_{\text{max},1}} = [R]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},n}^R}{\Delta\delta_{\text{max},n}^R} \quad (14)$$

$$\Rightarrow \Delta\delta_{\text{max},n}^R = \frac{[R]_0}{[S]_0} \cdot \frac{\Delta\delta_{\text{max},1}}{\Delta\delta_{\text{obs},1}} \cdot \Delta\delta_{\text{obs},n} \quad (15)$$

2.2.2.2 Rezeptoreigenschaften der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit

Zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Anthracenklammern **13b-d** wurde ihr Assoziationsverhalten gegenüber den in Abbildung 2.13 gezeigten neutralen und kationischen aromatischen sowie chinoiden Substraten mittels ^1H -NMR-Titrationsen untersucht. Alle untersuchten Gäste sind aufgrund elektronenziehender Substituenten elektronenarm und besitzen daher eine zu den Anthracenklammern **13b-d** komplementäre elektrostatische Potentialoberfläche (EPS).^[80] Die experimentellen ^1H -NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.1 angegeben.

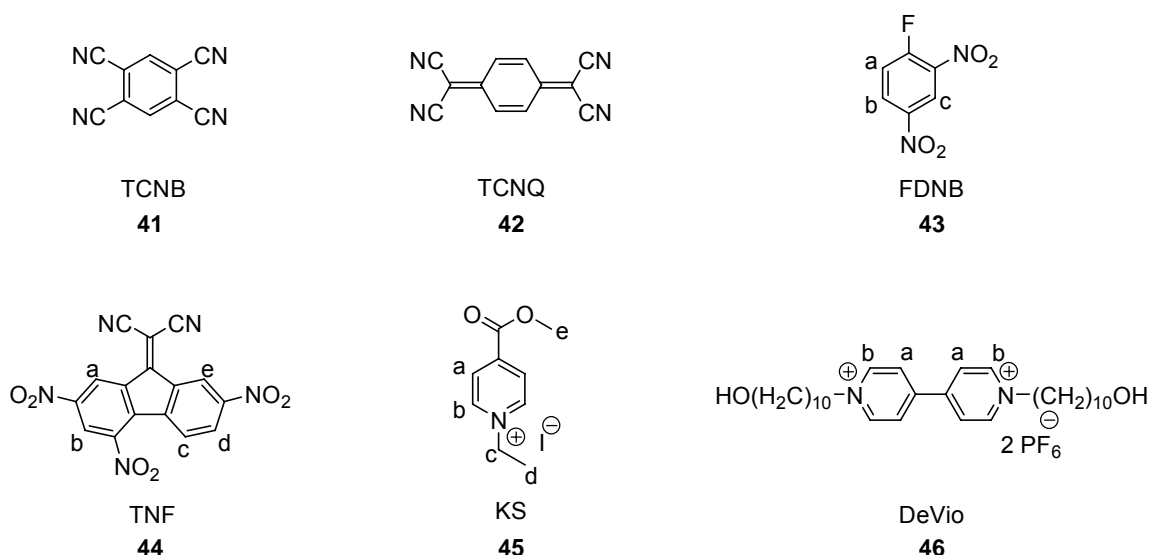
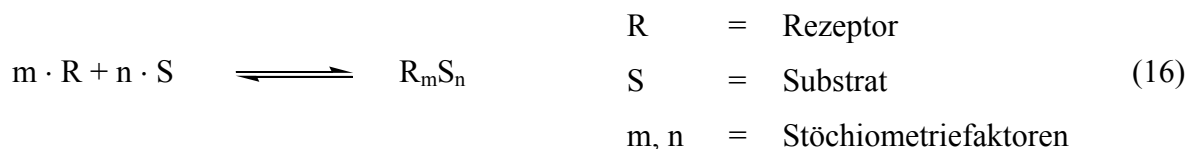


Abbildung 2.13: Strukturen der Substratmoleküle, die mit den Anthracenklammern **13b-d** Rezeptor-Substrat-Komplexe bilden.

Da zur Analyse der ^1H -NMR-Titrations die Stöchiometrie der Komplexbildung bekannt sein muss, wurde das in Kapitel 2.2.2.1 postulierte 1:1 Bindungsmodell zwischen Rezeptor und Substrat überprüft. Eine Eigenassoziation der molekularen Anthracenklammern **13b-d** in Lösung konnte ausgeschlossen werden, da die ^1H -NMR-Spektren der Rezeptoren **13b-d** in deuteriertem Chloroform keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit zeigten. Am Beispiel des Komplexes zwischen der Hydrochinon-Anthracenklammer **13c** und TCNB (**41**) wurde die Stöchiometrie der Rezeptor-Substrat-Komplexbildung durch eine Job-Plot-Analyse^[102] experimentell ermittelt. Für die Bildung von Rezeptor-Substrat-Komplexen mit variabler Stöchiometrie lässt sich folgender Zusammenhang formulieren:



Bei der Job-Plot-Analyse wird eine Reihe von Lösungen, in denen die Summe der molaren Ausgangskonzentrationen von Rezeptor und Substrat ($[R]_0 + [S]_0$) konstant und das Verhältnis von Rezeptor zu Substrat ($[R]_0/[S]_0$) unterschiedlich ist, ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Als Resultat aus den unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen variiert die

Komplexkonzentration $[R_mS_n]$ und somit auch die komplex-induzierte Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ der Signale der Substratprotonen. Connors zeigte, dass die Komplexkonzentration $[R_mS_n]$ bei einem dem stöchiometrischen Verhältnis äquivalenten Stoffmengenverhältnis von m/n maximal wird.^[103] Wird $\chi \cdot \Delta\delta_{\text{obs}}$ (oder $[R_mS_n]$) gegen den Stoffmengenanteil χ der Ausgangskonzentrationen ($\chi = [S]_0 / ([R]_0 + [S]_0)$) aufgetragen, erhält man daher eine Kurve, die die Abszisse bei $\chi = 0$ und $\chi = 1$ schneidet und ein Maximum bei $\chi_{\text{max}} = n/(m+n)$ besitzt. Abbildung 2.14 zeigt den Job-Plot für den Komplex **41@13c**, der ein Maximum bei $\chi_{\text{max}} = 0.5$ besitzt und somit eine 1:1 Komplexstöchiometrie anzeigt.

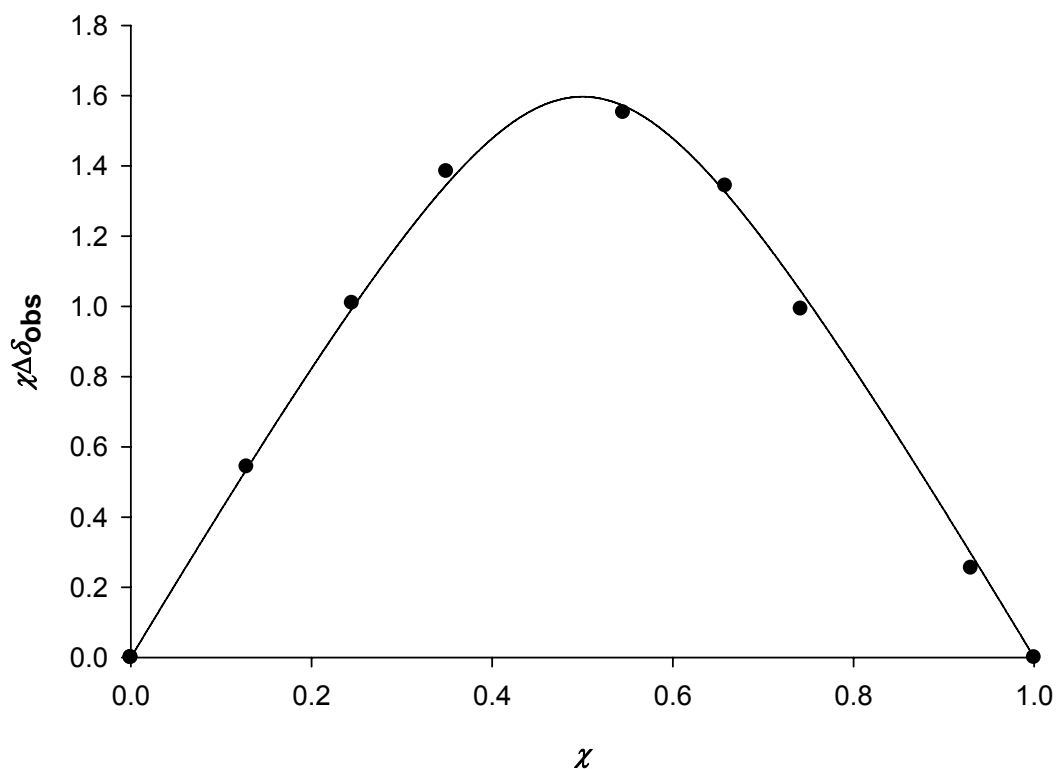


Abbildung 2.14: Job-Plot des Komplexes **41@13c** in CDCl_3 bei 25°C . Das Maximum bei $\chi = 0.5$ zeigt eine 1:1 Komplexstöchiometrie an.

Um auch für die anderen Substrate die postulierte 1:1 Komplexstöchiometrie zu bestätigen, wurden die ^1H -NMR-Titrationsdaten der Komplexe **41@13c**, **42@13c**, **44@13c**, **45@13c** und **46@13b** mit Hilfe des Programms HOSTEST^[104] unter Berücksichtigung verschiedener Komplexstöchiometrien (1:1, 2:1, 1:2) analysiert. In jedem Fall führte die nichtlineare Regression nur unter Annahme einer reinen 1:1 Komplexstöchiometrie zu einer sinnvollen Parameteranpassung.

Die aus den ^1H -NMR-Titrationsen bestimmten Assoziationskonstanten K_a , Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG und Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\text{max}}$ sind in den Tabellen 2.1 und 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und komplex-induzierte 1H -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Anthracenklammer **13b** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Substrat	Rezeptor 13b (R = OAc)		
	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$
TCNB (41)	690 ± 30	-3.87	4.14
TCNQ (42)	130 ± 10	-2.88	2.36
FDNB (43)	20 ± 10	-1.77	3.32 (H_a)
			2.44 (H_b)
			2.26 (H_c)
TNF (44)	570 ± 30	-3.76	1.01 (H_a)
			0.64 (H_b)
			2.73 (H_c)
			3.27 (H_d)
			1.67 (H_e)
KS (45)	360 ± 40	-3.48	1.70 (H_a)
			2.47 (H_b)
			1.63 (H_c)
			1.36 (H_d)
			0.15 (H_e)
DeVio (46)	$120^{a)} \pm 40$	-2.83	2.11 (H_a)
			1.53 (H_b)

^{a)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1.

Tabelle 2.2: Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und komplex-induzierte 1H -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Anthracenklammer **13c** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Substrat	Rezeptor 13c (R = OH)		
	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$
TCNB (41)	12800 ± 700	-5.60	4.72
TCNQ (42)	640 ± 30	-3.83	3.35
FDNB (43)	30 ± 15	-2.01	2.85 (H_a)
			2.88 (H_b)
			2.51 (H_c)
TNF (44)	4900 ± 1000	-5.03	1.04 (H_a)
			1.00 (H_b)
			2.87 (H_c)
			2.82 (H_d)
			1.53 (H_e)
KS (45)	2300 ± 100	-4.58	3.25 (H_a)
			3.09 (H_b)
			0.97 (H_c)
			0.56 (H_d)
			0.02 (H_e)
DeVio (46)	$70^a \pm 10$	-2.51	2.34 (H_a)
			1.29 (H_b)

^{a)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1.

Tabelle 2.3: Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und komplex-induzierte 1H -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Anthracenklammer **13d** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Rezeptor 13d (R = OMe)			
Substrat	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$
TCNB (41)	220 ± 10	-3.19	3.97
TCNQ (42)	40 ± 10	-2.18	1.28
FDNB (43)	10 ± 5	-1.36	2.65 (H_a)
			2.17 (H_b)
			2.00 (H_c)
TNF (44)	270 ± 20	-3.31	1.34 (H_a)
			1.08 (H_b)
			1.75 (H_c)
			1.45 (H_d)
			1.01 (H_e)
KS (45)	90 ± 30	-2.66	0.96 (H_a)
			1.27 (H_b)
			0.46 (H_c)
			0.43 (H_d)
DeVio (46)	$< 10^a$; [*]	> -1.36	0.14 (H_e)

^a) Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1; ^{*} abgeschätzt nach Gleichung (11) unter Verwendung der Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\max}$ des Komplexes **46@13c**.

2.2.2.3 Diskussion der Komplexstabilitäten der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit im Vergleich mit den Komplexstabilitäten anderer Rezeptoren

Tabelle 2.4 zeigt die Assoziationskonstanten K_a der Anthracenklammern **13b-d** im Vergleich zu denen der Naphthalinklammern **9b-d**, der Trimethylenklammer **12** und der Naphthalinpinzette **8a**.

Alle bisher untersuchten Komplexe der Anthracenklammern **13b-d** sind stabiler als die entsprechenden Komplexe der Naphthalinklammern **9b-d**. Eine deutliche Zunahme der Komplexstabilität kann festgestellt werden, wenn die Substrate ausgedehnte Aren-Einheiten und somit eine große van-der-Waals-Kontaktfläche besitzen. So ist der TNF-Komplex **44@13c** ($K_a = 4900 \text{ M}^{-1}$) um fast den Faktor 100 stabiler als der entsprechende Komplex **44@9c** ($K_a = 50 \text{ M}^{-1}$), während der TCNB-Komplex **41@13c** ($K_a = 12800 \text{ M}^{-1}$) lediglich um den Faktor 6 stabiler ist als der Komplex **41@9c** ($K_a = 2200 \text{ M}^{-1}$). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die größeren Komplexstabilitäten der Anthracenklammern **13b-d** bezüglich der Naphthalinklammern **9b-d** im Wesentlichen eine Folge der vergrößerten van-der-Waals-Kontaktfläche der Anthracenklammern **13b-d** sind und Polarisations- und elektrostatische Effekte nur einen untergeordneten Einfluss auf die unterschiedlichen Komplexstabilitäten der Klammern **13b-d** und **9b-d** besitzen. Diese Annahme wird durch den Vergleich der mit quantenchemischen Methoden (AM1, HF/6-31G**//AM1 und B3LYP/6-31G**//AM1) berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen der Klammern **13a,c** und **9a,c** bestätigt, die sich nur wenig voneinander unterscheiden (Abbildung 2.15). Im Vergleich zu der Trimethylenklammer **12** und der Naphthalinpinzette **8a** bilden die Anthracenklammern **13b-d** tendenziell schwächere Komplexe mit kleinen Substraten wie TCNB (**41**) oder TCNQ (**42**), aber stärkere Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substraten wie TNF (**44**) oder dem Kosower-Salz **45**. Dieses Verhalten resultiert aus der offeneren Topologie der Anthracenklammern **13b-d** bezüglich der Trimethylenklammer **12** und der Naphthalinpinzetten **8**. Im Fall der Anthracenklammern **13** muss sich die Rezeptorgeometrie durch Kontraktion der Anthracen-Seitenwände zur Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen im Komplex an das Substrat anpassen, wodurch die potentielle Energie des Rezeptors ansteigt und die Assoziationsenthalpie somit teilweise kompensiert wird.

Tabelle 2.4: Vergleich der Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}] der Anthracenklammern **13b-d** mit denen der entsprechenden Naphthalinklammern **9b-d**,^[76, 77] der Trimethylenklammer **12**^[79, 80] und der Naphthalinpinzette **8a** in $CDCl_3$.^[80, 105]

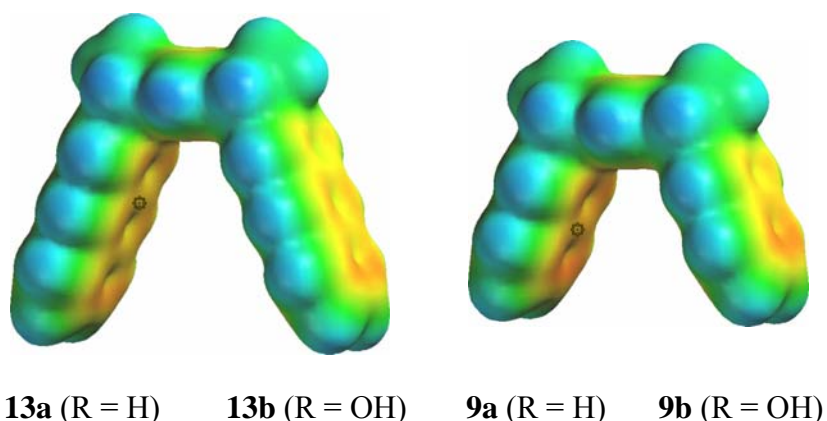
Substrat	Rezeptor 13b $K_a^{a)}$	Rezeptor 13c $K_a^{a)}$	Rezeptor 13d $K_a^{a)}$
TCNB (41)	690	12800	220
TCNQ (42)	130	640	40
FDNB (43)	20	30	10
TNF (44)	570	4900	270
KS (45)	360	2300	90
DeVio (46)	120 ^{d)}	70 ^{d)}	< 10 ^{d)}

Substrat	Rezeptor 9b $K_a^{b)}$	Rezeptor 9c $K_a^{b)}$	Rezeptor 9d $K_a^{b)}$
TCNB (41)	140	2200	< 10
TCNQ (42)	30	140	k. K.
FDNB (43)	30	-	k. K.
TNF (44)	-	50	-
KS (45)	140	1100	k. K.

Substrat	Rezeptor 12 $K_a^{a)}$	Rezeptor 8a $K_a^{c)}$
TCNB (41)	1.43·10 ⁷ (RS) 4.35·10 ⁴ (R ₂ S)	> 10 ⁵
TCNQ (42)	2600	> 10 ⁵
FDNB (43)	50	< 1 ^{e)}
TNF (44)	130	k. K.
KS (45)	120	1100
DeVio (46)	990 ^{d)}	2500 ^{d); e)}

^{a)} gemessen bei 25 °C, ^{b)} gemessen bei 21 °C, ^{c)} gemessen bei 24 °C, ^{d)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1,

^{e)} gemessen mit Rezeptor **8b**, - = bisher nicht untersucht, k. K. = keine Komplexbildung nachweisbar.



	MEP [kcal/mol]			
AM1	-23.1	-22.3	-23.6	-23.0
HF/6-31G**//AM1	-20.1	-19.4	-22.2	-20.7
B3LYP/6-31G**//AM1	-15.3	-14.7	-16.8	-16.1

Abbildung 2.15: Elektrostatische Potentialoberflächen (EPS) der unsubstituierten Anthracenklammer **13a**, links, und der unsubstituierten Naphthalinklammer **9a**, rechts, berechnet mit B3LYP/6-31G**//AM1. Die Farbskala reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Die MEP-Werte wurden an den markierten Stellen mit AM1,^[106] HF/6-31G**//AM1^[107] und B3LYP/6-31G**//AM1^[108, 109] berechnet.^[84]

Kleine Substrate werden daher stärker von der Trimethylenklammer **12** und den Naphthalinpinzetten **8** komplexiert, da bei diesen Rezeptoren eine Deformierung der Rezeptorgeometrie während der Komplexbildung nicht erforderlich ist und somit die Assoziationsenthalpie nicht durch den Anstieg der potentiellen Rezeptorenergie im Komplex kompensiert wird. Bei sterisch anspruchsvollen Substraten führt die geschlossenere Topologie der Rezeptoren **12** und **8** hingegen zu repulsiven Wechselwirkungen aufgrund sterischer Hinderungen, so dass die Anthracenklammern **13b-d** mit diesen Substraten die stabileren Komplexe bilden.

Der Vergleich der Komplexstabilitäten der Anthracenklammern **13b-d** untereinander zeigt, dass die Komplexe der Hydrochinonklammer **13c** deutlich stabiler sind als die der diacetoxy- oder dimethoxy-substituierten Klammern **13b** und **13d**. Die Reihenfolge der Komplexstabilitäten (**13c** > **13b** > **13d**) spiegelt sich in den Komplexstabilitäten der entsprechenden Naphthalinklammern (**9c** > **9b** > **9d**) wieder und kann mit den unterschiedlichen Konformationen der Substituenten bezüglich der Rezeptorkavität und ihrem sterischen Anspruch erklärt werden.^[110]

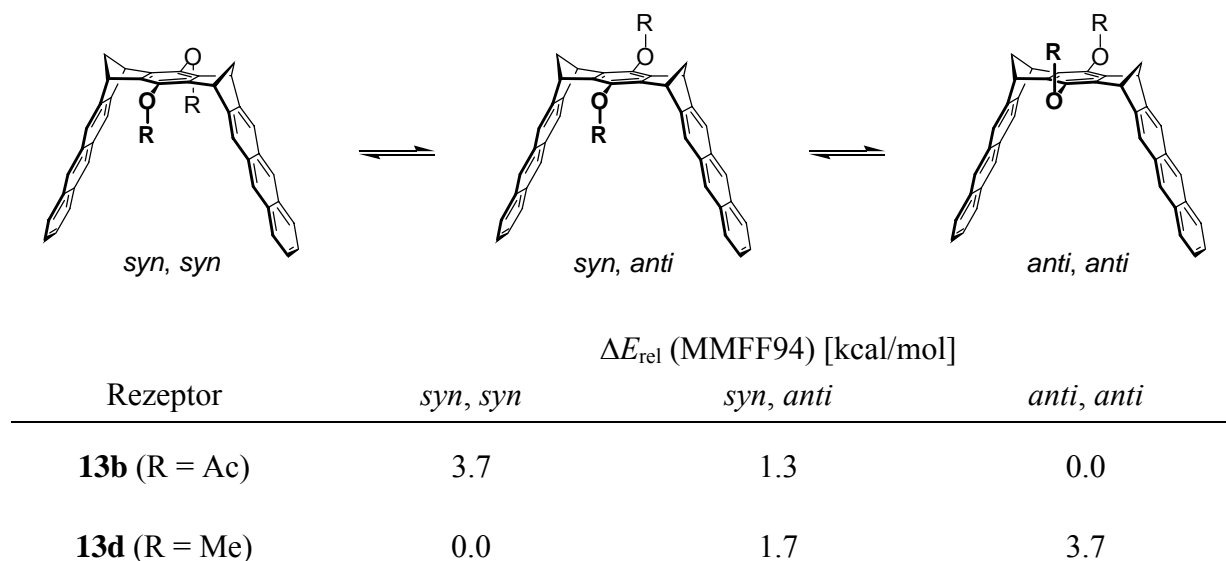


Abbildung 2.16: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] berechnete relative Energien [kcal/mol] der Konformere der Anthracenklammern **13b** und **13d**.

Abbildung 2.16 zeigt die relativen Energien der Konformere der Anthracenklammern **13b** und **13d**. Im Fall der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer **13d** sind die relativ großen Methoxy-Substituenten in der energetisch günstigen *syn,syn*-Konformation auf die Kavität des Rezeptors gerichtet und schirmen diese sterisch ab. Während der Komplexbildung muss daher eine energetisch ungünstige Umorientierung der Methoxygruppen in die *anti,anti*-Konformation erfolgen, die die Assoziationsenthalpie teilweise kompensiert und somit den Komplex thermodynamisch destabilisiert. Im Fall der diacetoxy-substituierten Anthracenklammer **13b** ist die *anti,anti*-Konformation die energetisch günstigste. Daher ist während der Komplexbildung keine energetisch ungünstige Konformationsänderung erforderlich, so dass die Komplexe der diacetoxy-substituierten Anthracenklammer **13b** thermodynamisch stabiler sind als die der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer **13d**. Die Beobachtung, dass in den meisten Fällen die Hydrochinon-Anthracenklammer **13c** deutlich stabilere Komplexe mit den untersuchten Substraten bildet als die Anthracenklammern **13b** und **13d** ist auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen ist der sterische Anspruch der Hydroxygruppen weitaus geringer als der der Acetoxy- oder Methoxygruppen, so dass die Kavität der Hydrochinonklammer **13c** weniger stark abgeschirmt ist. Zum anderen stellen die Hydroxygruppen ein weiteres Bindungsmotiv über Wasserstoffbrückenbindungen bereit. Falls das Substrat Wasserstoffbrücken-Donor- oder

Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Atome besitzt, wird der Komplex zusätzlich zu den π - π - und CH- π -Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

2.2.2.4 Kristallstrukturen der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer **13d** und des TCNB-Komplexes der Hydrochinon-Anthracenklammer **41@13c**

Die Strukturen der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer **13d** und des TCNB-Komplexes der Hydrochinonklammer **41@13c** konnten durch Einkristallstrukturanalysen bestimmt werden.

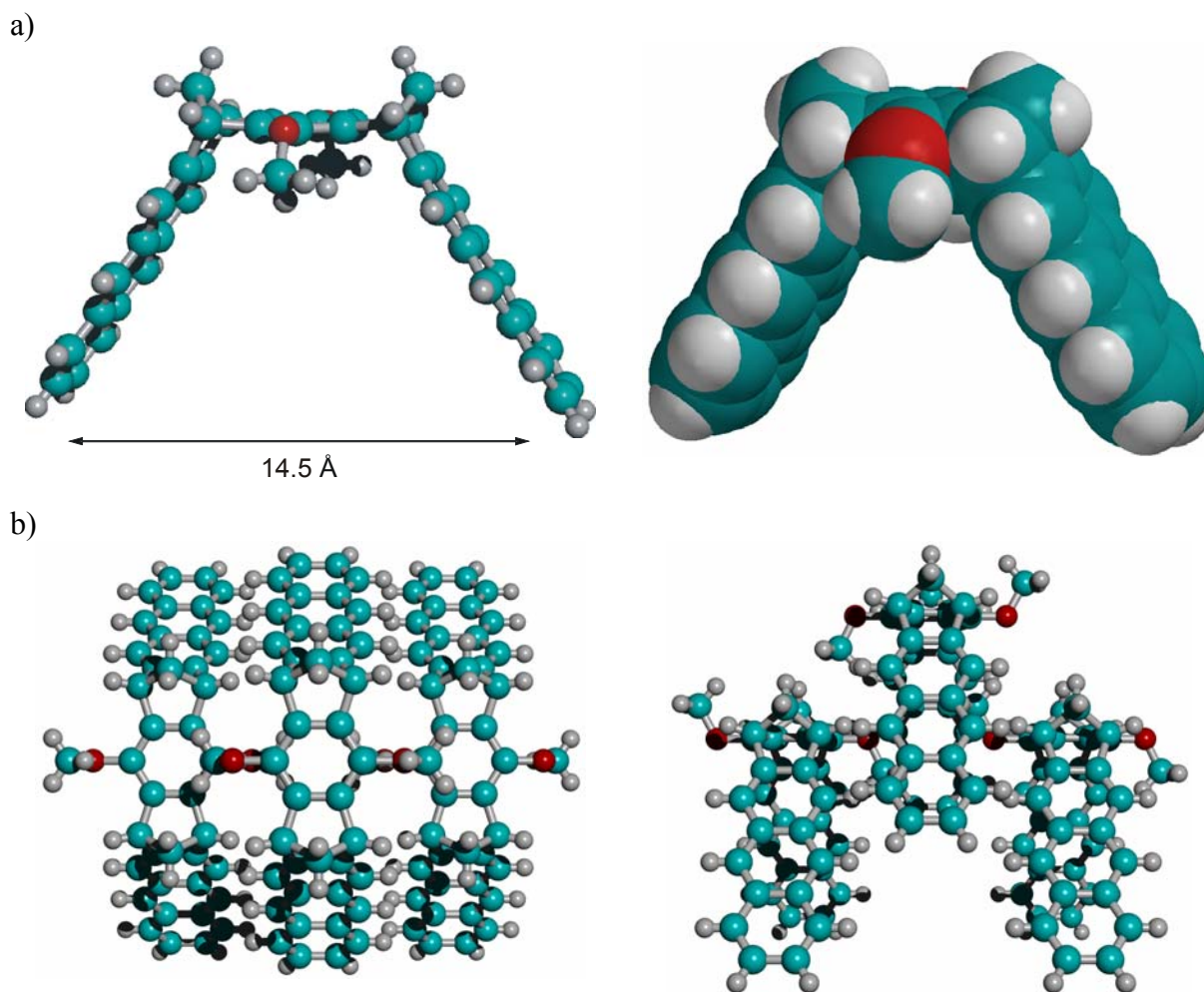


Abbildung 2.17: Kristallstruktur der “leeren“ Anthracenklammer **13d**. Der Abstand zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen der Anthracen-Seitenwände ist in a) angegeben. b) zeigt einen Ausschnitt des Kristallgitters von **13d**. Links in der der Aufsicht; rechts in der Kopfansicht.

Abbildung 2.17 zeigt die Kristallstruktur der “leeren“ dimethoxy-substituierten Anthracenklammer **13d**. Entsprechend der Punktlagensymmetrie a (mm) der Raumgruppe $Fmm2$ besitzen die Moleküle von **13d** C_{2v} Symmetrie mit je einer Spiegelebene senkrecht zu den Anthraceneinheiten und zum zentralen Benzolring der “Spacer“-Einheit, wobei letztere die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome der Methoxygruppen schneidet. Aufgrund dessen sind die einzelnen Moleküle entlang der a -Achse der Zelle wie Klammern an einer Wäscheleine aufgereiht, wobei die Methoxygruppen mit einem Abstand von 2.2 Å aufeinander zeigen. Die Wasserstoffatome der Methoxygruppen nähern sich bis auf 0.8 Å aneinander an, so dass die Methoxy-Substituenten alternierende oben-unten-Positionen einnehmen müssen um Zusammenstöße mit den benachbarten Gruppen zu vermeiden. Dies führt zu einer 50 %igen positionellen Fehlordnung. Die benachbarten Methoxygruppen sind beidseitig von weiteren, parallel angeordneten, Klammermolekülen umgeben. Der interplanare Winkel zwischen den gemittelten Ebenen der Anthracen-Seitenwände (maximale Abweichung 0.014 Å) beträgt 65.1 ° und der Abstand zwischen dem Atom C10 und seinem gegenüberliegenden symmetrischen Äquivalent 14.5 Å.

Die Kristallstruktur des TCNB-Komplexes der Hydrochinon-Anthracenklammer **41@13c** ist in Abbildung 2.18 dargestellt. Der interplanare Winkel zwischen den gemittelten Ebenen der Anthracen-Seitenwände (maximale Abweichung 0.089 Å) beträgt 4.8 ° und der Abstand zwischen dem Atom C11 und seinem gegenüberliegenden symmetrischen Äquivalent C29 6.48 Å (bzw. 6.55 Å für die Atome C10 und C30). Mitten zwischen den beiden Anthraceneinheiten befindet sich das TCNB-Molekül und der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen den Außenseiten der Anthracen-Seitenwände beträgt 3.41 Å. Zwei invertierte Klammermoleküle werden jeweils über intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen O1 und O1' ($D = 2.88$ Å, $d = 2.05$ Å, $\theta = 166$ °) verknüpft. Die anderen OH-Gruppen O2 der Klammern bilden weitere intermolekulare Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen N1 der Cyanogruppen der TCNB-Moleküle ($D = 3.05$ Å, $d = 2.34$ Å, $\theta = 141$ °) aus.

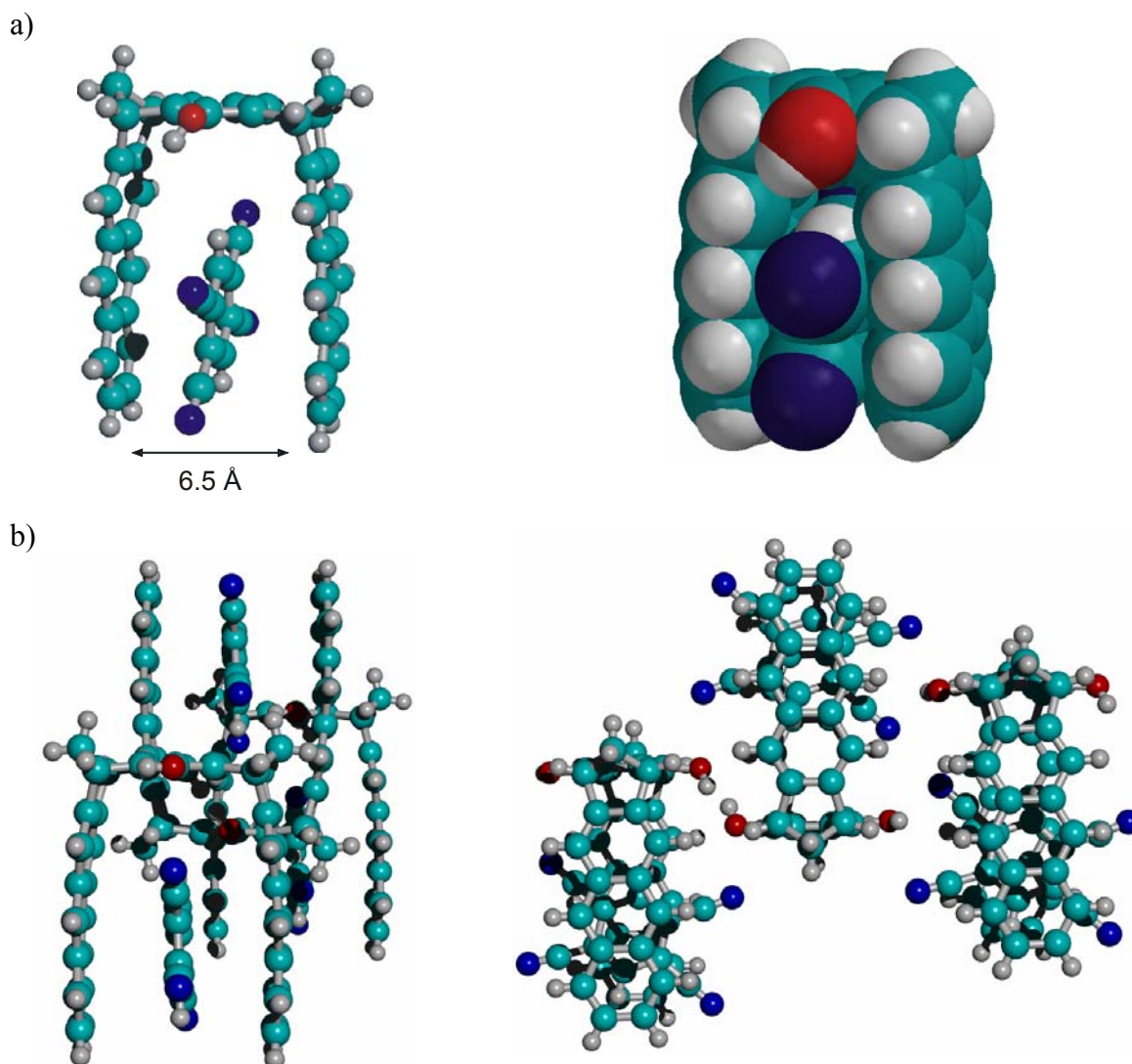


Abbildung 2.18: Kristallstruktur des Komplexes **41@13c**. Der Abstand zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen der Anthracen-Seitenwände ist in a) angegeben. b) zeigt einen Ausschnitt des Kristallgitters von **41@13c**. Links in der der Seitenansicht; rechts in der Kopfansicht.

Der Vergleich der Kristallstrukturen der leeren Klammer **13d** und des TCNB-Komplexes der Hydrochinon-Anthracenklammer **41@13c** verdeutlicht auf beeindruckende Weise, mit welcher Flexibilität sich die gut präorganisierten Rezeptoren des Typs **13** an die Substratgröße und -geometrie anpassen können. Während der Komplexbildung wird der terminale Abstand der Anthracen-Seitenwände um 8 Å (von 14.5 Å auf 6.5 Å) und der interplanare Winkel der Ebenen der Anthraceneinheiten um 60.3 ° (von 65.1 ° auf 4.8 °) zur Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat komprimiert.

Nach Kraftfeld- und semiempirischen Rechnungen handelt es sich sowohl bei der Kompression als auch bei der Expansion der aromatischen Seitenwände um niederenergetische Prozesse. Abbildung 2.19 zeigt die mit dem MMFF94-Kraftfeld und der semiempirischen PM3-Methode berechneten Energieprofile der Seitenwandkompression der Anthracenklammer **13a**.

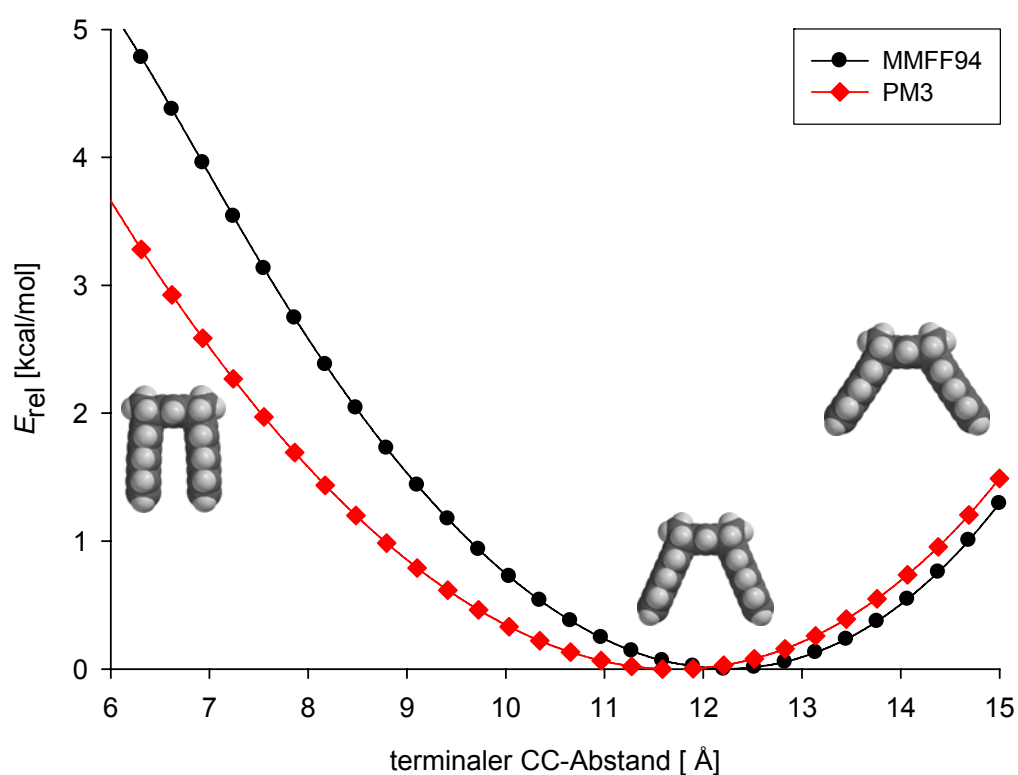


Abbildung 2.19: Energieprofil der Seitenwandkompression der Anthracenklammer **13a**, berechnet mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] und der semiempirischen PM3-Methode.^[84, 85]

Demnach erfordert die Aufweitung der Anthracen-Seitenwände von 12.7 Å (berechneter Gleichgewichtsabstand für die Klammer **13d**) auf 14.5 Å (Abstand in der Kristallstruktur der Klammer **13d**) eine Energie von 0.8 kcal/mol (MMFF94) bzw. 0.9 kcal/mol (PM3). Die Spreizung der Seitenwände ist eine Folge des Kristallgitters, da die Methoxy-Substituenten der Klammern **13d** in die Kavitäten der Nachbarmoleküle gerichtet sind und somit die Aufweitung der Kavität verursachen. Die Kompression der Seitenwände von 12.6 Å (berechneter Gleichgewichtsabstand für die Klammer **13c**) auf 6.5 Å (Abstand in der Kristallstruktur des Komplexes **41@13c**) erfordert eine Energie von 4.8 kcal/mol (MMFF94) bzw. 3.1 kcal/mol (PM3), die durch den Energiegewinn bei der Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat überkompensiert wird.

2.2.2.5 Aus ^1H -NMR-Sättigungsverschiebungen abgeleitete Komplexstrukturen

Kristallstrukturanalysen liefern wichtige Erkenntnisse über die Strukturen supramolekularer Komplexe und die Eigenschaften nicht-bindender Kontakte zwischen Rezeptor und Substrat im Festkörper.^[22] Häufig sind jedoch keine Einkristalle der Komplexe zugänglich oder es stellt sich die Frage nach ihrer Struktur in Lösung. In diesen Fällen können ^1H -NMR-Sättigungsverschiebungen von Substratprotonen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen von ^1H -NMR-Verschiebungen wertvolle Informationen über Komplexstrukturen liefern.^[78, 111-113] In dieser Arbeit werden Monte-Carlo-Konformerensuchen unter Verwendung von Kraftfeldern in Kombination mit den in den ^1H -NMR-Titrations bestimmten Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen zur Modellierung von Komplexstrukturen verwendet.

Um die Verwendbarkeit von Kraftfeldern für diesen Zweck zu überprüfen, wurden die aus Kristallstrukturanalysen bekannten Strukturen der Komplexe **41@13c** und **41@9c** in Monte-Carlo-Konformerensuchen sowohl unter Einsatz des MMFF94- als auch des Amber*-Kraftfeldes berechnet.^[114, 115] Dabei wurden die Rechnungen für die Gasphase und unter Verwendung eines Kontinuum-Modells für Chloroform (GB/SA)^[116] durchgeführt. Die zum Vergleich der berechneten Komplexstrukturen mit den Kristallstrukturanalysen verwendeten Strukturparameter sind in Abbildung 2.20 dargestellt.

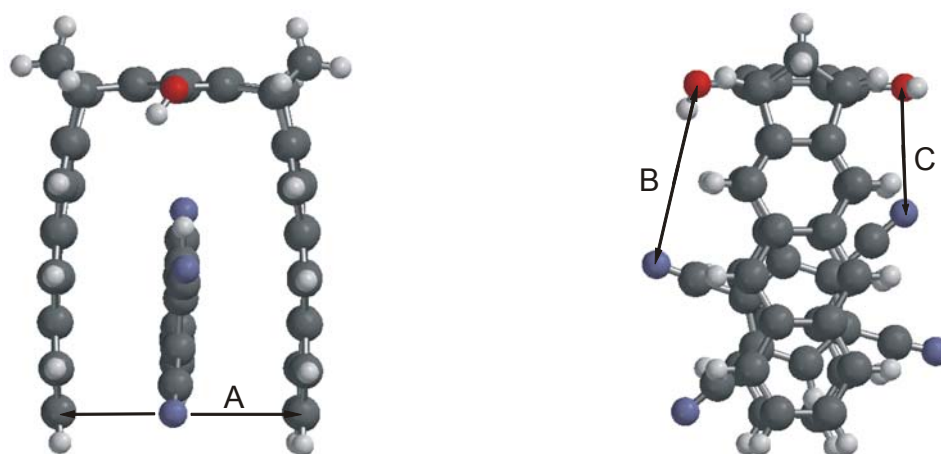


Abbildung 2.20: Nichtbindende Abstände zum Vergleich der Kraftfeld- mit den Kristallstrukturen am Beispiel des Komplexes **41@13c**.

Tabelle 2.5: Vergleich der mit verschiedenen Kraftfeldern jeweils in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche ermittelten Strukturen der Komplexe **41@13c** und **41@9c** mit den Kristallstrukturen. d = nichtbindende Abstände wie in Abbildung 2.20 gezeigt; Δd = Differenz zwischen den per Kraftfeld ermittelten Abständen und den Abständen aus der Kristallstruktur ($\Delta d = d_{\text{calc.}} - d_{\text{exp.}}$).

Kraftfeld	d (Δd) [Å]					
	Komplex 41@13c			Komplex 41@9c ^[76, 77]		
	A	B	C	A	B	C
MMFF94	8.17 (1.62)	3.07 (-1.87)	3.05 (-0.30)	8.44 (0.66)	3.01 (-0.11)	3.01 (-0.05)
MMFF94 (CHCl ₃)	8.54 (1.99)	3.49 (-1.45)	2.92 (-0.43)	8.69 (0.91)	3.03 (-0.09)	3.01 (-0.05)
Amber*	6.68 (0.13)	3.22 (-1.72)	3.20 (-0.15)	7.20 (-0.58)	3.06 (-0.06)	3.06 (0.00)
Amber* (CHCl ₃)	6.86 (0.31)	3.21 (-1.74)	3.19 (-0.16)	7.33 (-0.45)	3.07 (-0.06)	3.05 (-0.01)
Kristall- struktur	6.55	4.94	3.35	7.78	3.13	3.06

Der Vergleich zwischen den berechneten und den aus den Kristallstrukturen erhaltenen Daten (Tabelle 2.5) zeigt, dass unter Verwendung beider Kraftfelder (sowohl in der Gasphase als auch bei Zugabe von Chloroform) die experimentellen Daten relativ gut mit den berechneten übereinstimmen. Der Abstand A zwischen den terminalen Enden der Aren-Seitenwände wird jedoch besser durch das Amber*-Kraftfeld als durch das MMFF94-Kraftfeld wiedergegeben. Daher wurden die im Folgenden diskutierten Komplexstrukturen durch Monte-Carlo-Konformer-Suchen unter Verwendung des Amber*-Kraftfeldes für die Gasphase ermittelt. Die größeren Abweichungen für die N-O-Abstände B und C zwischen TCNB **41** und der Hydrochinon-Anthracenklammer **13c** sind darauf zurückzuführen, dass im Kristallgitter des Komplexes **41@13c** intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cyanogruppen der TCNB-Moleküle und den OH-Gruppen benachbarter, umgekehrt positionierter Klammermoleküle ausgebildet sind (Abbildung 2.18). Für den Komplex **41@9c**, in dem ausschließlich intramolekulare C≡N--H Wasserstoffbrücken beobachtet werden, stimmen die berechneten Abstände B und C mit den experimentell ermittelten sehr gut überein. Nachfolgend werden nur die Strukturen der stabileren Komplexe diskutiert, aus deren ¹H-NMR-Titrationsexperimenten verlässliche Daten für die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ der Gastprotonen erhalten wurden.

In allen drei TNF-Komplexen **44@13b-d** zeigen die Protonen (H_c und H_d) des mononitro-substituierten Benzolringes größere Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ als die Protonen (H_a und H_b) der dinitro-substituierten Benzoleinheit. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in Lösung bevorzugt der mononitro-substituierte Benzolring in der Kavität der Rezeptoren **13b-d** gebunden wird. Die Strukturen der aus der Monte-Carlo-Konformer-Suche erhaltenen energieärmsten Konformere des Komplexes **44@13c** sind zusammen mit ihren relativen Energien in Abbildung 2.21 gezeigt. Im Gegensatz zu den experimentellen Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ weisen die Amber*-Energien das Konformer als das energetisch günstigste aus, in dem der dinitro-substituierte Benzolring des TNF-Moleküls in der Kavität des Rezeptors **13c** gebunden ist. Dieses Beispiel zeigt deutlich die Grenzen einfacher Kraftfeldrechnungen auf. Die mit der semiempirischen PM3-Methode an den Amber*-Geometrien durchgeführten “single-point“-Rechnungen stehen aber in Einklang mit den experimentellen Daten. Das Konformer, in dem der mono-substituierte Benzolring des TNF-Moleküls in der Kavität der Klammer **13c** gebunden ist, wird als Energieminimum berechnet. Äquivalente Rechnungen wurden für die TNF-Komplexe der Naphthalinklammer **44@9c**, der Trimethylenklammer **44@12** und der Naphthalinpinzette **44@8a** durchgeführt und zeigen analoge Ergebnisse. Ihre Strukturen sind ebenfalls in Abbildung 2.21 dargestellt

und machen deutlich, warum nur die Anthracenklammern **13b-d** stabile Komplexe mit TNF (**44**) bilden. Das ausgedehnte π -System des TNF-Moleküls (**44**) wird deutlich besser von den Anthracen-Seitenwänden der Klammern **13b-d** umschlossen als von den Naphthalin-Seitenwänden der Klammern **9c** und **12**. In der berechneten Struktur des Komplexes **44@8a** liegt das Substrat zwischen den terminalen Enden der Pinzette, was zu einer erheblichen Deformation der Rezeptorgeometrie und somit zum Anstieg der potentiellen Energie des Rezeptors im Komplex führt. Daher wird in diesem Fall NMR-spektroskopisch sicherlich keine Komplexbildung beobachtet.

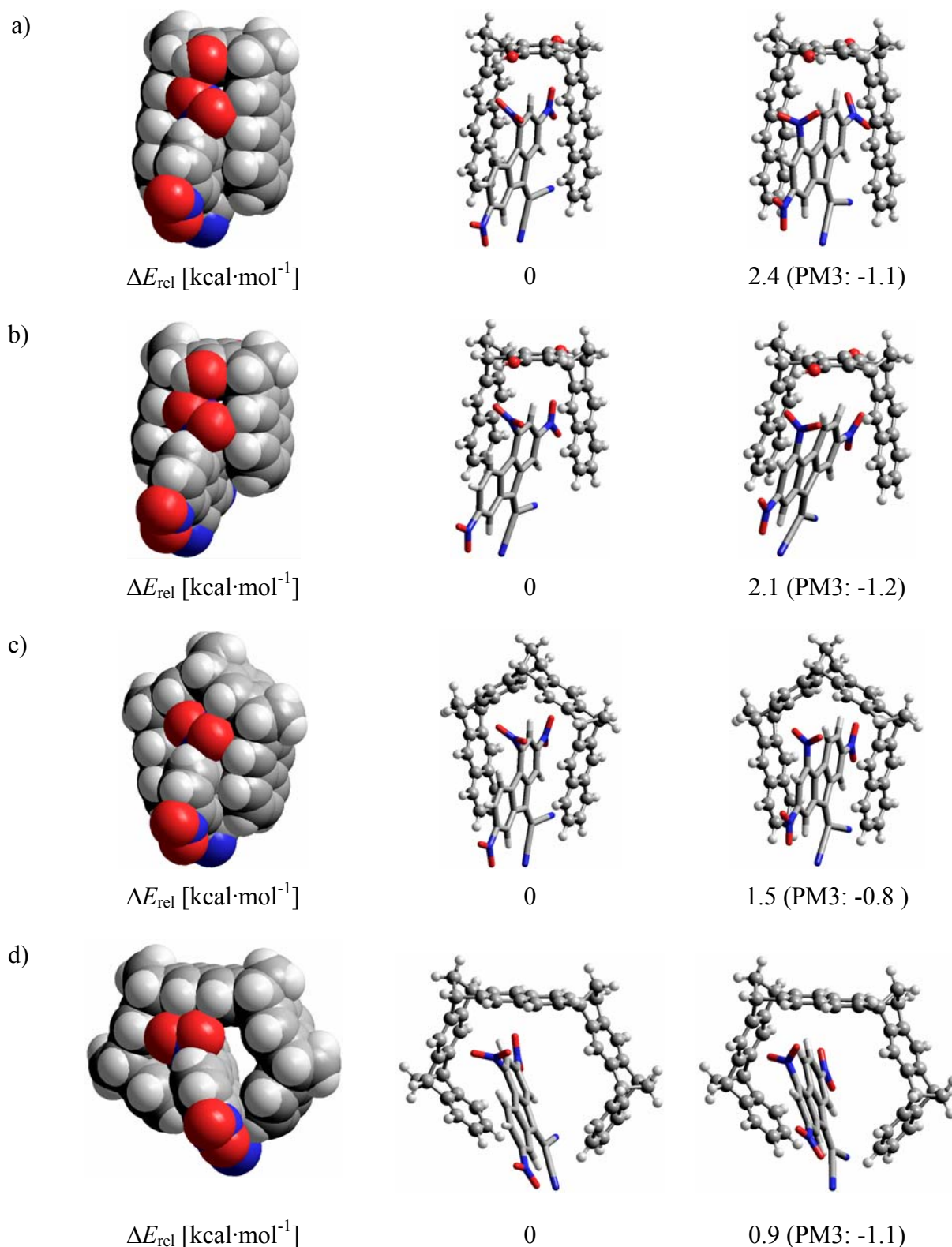


Abbildung 2.21: Strukturen und relative Energien der in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Konformere von a) **44@13c**; b) **44@9c**; c) **44@12** und d) **44@8**. Die PM3-Energien wurden in einer “single-point“-Rechnung^[84] unter Verwendung der Amber*-Geometrien berechnet.

In dem Komplex zwischen dem Kosower-Salz **45** und der diacetoxy-substituierten Anthracenklammer **13b** zeigen die dem Stickstoffatom benachbarten Protonen (H_b) die größte Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{\max}$, während im Fall des Komplexes **45@13c** die anderen Ringprotonen (H_a) die größte Sättigungsverschiebung aufweisen. Die berechneten Strukturen der Komplexe sind in Abbildung 2.22 gezeigt.

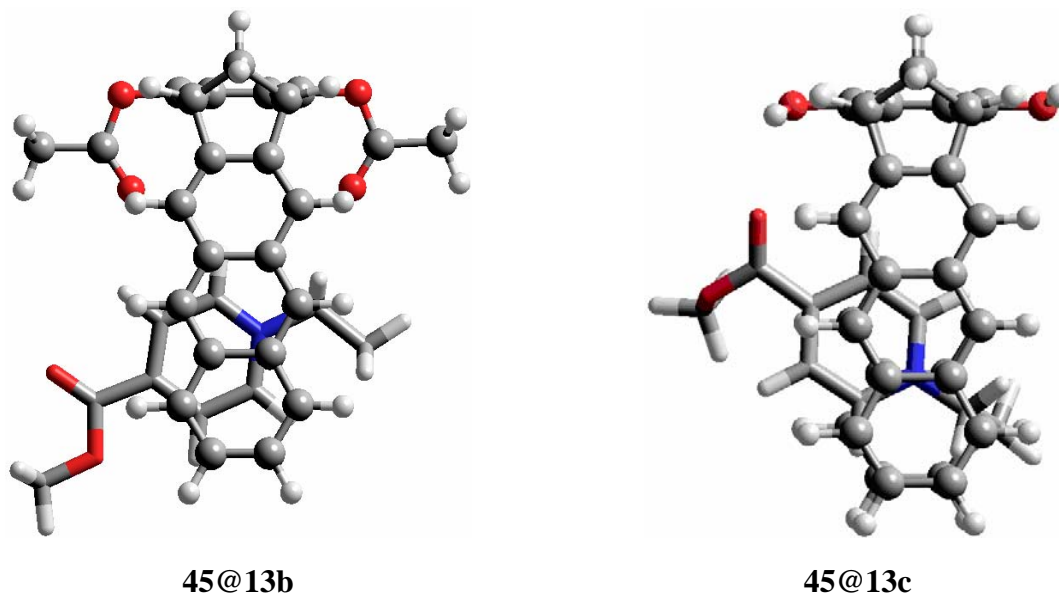
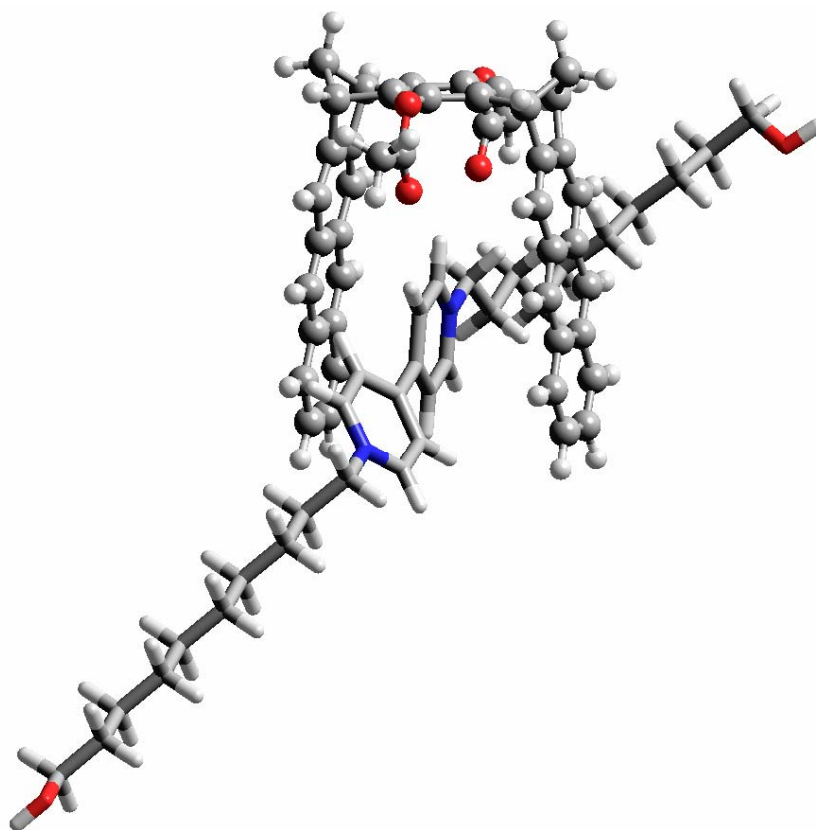


Abbildung 2.22: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Minimumstrukturen von **45@13b** (links) und **45@13c** (rechts).

Im Komplex **45@13b** besteht zwischen der C=O-Gruppe der Acetatfunktion und dem positiv geladenen Stickstoffatom des Kosower-Salzes **45** eine attraktive Wechselwirkung. Daher ist die $N^+-CH_2-CH_3$ -Gruppe auf die zentrale “Spacer“-Einheit gerichtet, was zu einer starken Abschirmung der Protonen H_{b-d} durch die magnetische Anisotropie der Rezeptor-Aren-Einheiten und somit zu großen Sättigungsverschiebungen führt. Im Komplex **45@13c** besteht zwischen der OH-Gruppe der Klammer **13c** und der C=O-Gruppe des Kosower-Salzes **45** eine Wasserstoffbrückenbindung, wodurch die $N^+-CH_2-CH_3$ -Gruppe des Pyridiniumrings von der zentralen “Spacer“-Einheit weggerichtet ist. Daher wird im diesem Fall Proton H_a am stärksten von der magnetischen Anisotropie der Rezeptor-Aren-Einheiten beeinflusst und zeigt die größte Sättigungsverschiebung, während die Protonen H_{b-d} weniger stark beeinflusst werden. Die C=O--H-O-Wasserstoffbrücke ist sicherlich der Hauptgrund dafür, dass der

Komplex **45@13c** deutlich stabiler ist als der Komplex **45@13b**. Im Fall des Viologens **46**, das ebenfalls Pyridiniumringe als Strukturmerkmal enthält, ist der Komplex mit der diacetoxy-substituierten Anthracenklammer **46@13b** stabiler als der entsprechende Komplex mit der Hydrochinon-Anthracenklammer **46@13c**. Die Ursache hierfür liegt darin, dass im Komplex **46@13b** eine stabilisierende $\text{C}=\text{O} \cdots {}^+\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ -Wechselwirkung ausgebildet werden kann (Abbildung 2.23), aber dem Viologen **46** kein Bindungsmotiv zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in unmittelbarer Nähe der Pyridiniumringe zur Verfügung steht, so dass im Komplex **46@13c** neben den Aren-Aren-Wechselwirkungen keine zusätzliche Stabilisierung auftritt.



46@13b

Abbildung 2.23: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelte Minimumstruktur von **46@13b**.

2.2.2.6 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammern **13** und ihrer Komplexe

Die molekularen Anthracenklammern **13b-d** sind farblose Verbindungen und zeigen ein für Anthracen-Systeme charakteristisches UV/Vis-Spektrum mit einer stark strukturierten *p*-Bande im Bereich von 320 nm bis 375 nm.^[117] Gibt man zu einer Lösung von **13b**, **13c** oder **13d** TCNB (**41**) (farblos) oder TNF (**44**) (gelb), so tritt eine Farbänderung der Lösungen ein.

Tabelle 2.6: Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der CT-Komplexe der Klammern **13b-d** mit TCNB (**41**) und TNF (**44**) und der Klammern **9b-c** mit TCNB (**41**).

Komplex	[R] ₀ [M]	[S] ₀ [M]	[RS] [*] [M]	λ _{max} CT [nm]	<i>A</i>	ε _{max} [l/mol·cm]
41@13b	2.45·10 ⁻⁴	2.23·10 ⁻⁴	2.90·10 ⁻⁵	503	0.053	1.84·10 ³
41@13c	1.26·10 ⁻⁴	1.19·10 ⁻⁴	5.62·10 ⁻⁵	528	0.071	1.26·10 ³
41@13d	7.06·10 ⁻⁴	1.41·10 ⁻³	1.46·10 ⁻⁴	515	0.126	8.65·10 ²
44@13b	2.48·10 ⁻⁴	2.31·10 ⁻⁴	2.59·10 ⁻⁵	677	0.021	8.16·10 ²
44@13c	1.29·10 ⁻⁴	1.22·10 ⁻⁴	3.77·10 ⁻⁵	689	0.016	4.13·10 ²
44@13d	9.18·10 ⁻⁴	9.08·10 ⁻⁴	9.12·10 ⁻⁵	685	0.082	9.06·10 ²
Komplex	[R] ₀ [M]	[S] ₀ [M]	[RS] [*] [M]	λ _{max} CT [nm]	<i>A</i>	ε _{max} [l/mol·cm]
41@9b	6.00·10 ⁻⁴	6.00·10 ⁻⁴	4.34·10 ⁻⁵	416	0.061	1.40·10 ³
41@9c	6.00·10 ⁻⁴	6.00·10 ⁻⁴	2.57·10 ⁻⁴	416	0.424	1.65·10 ³

* berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit den aus den ¹H-NMR-Titrationen erhaltenen Assoziationskonstanten *K*_a.

Die TCNB-Komplexe der Anthracenklammern **13b-d** sind infolge von CT-Übergängen mit Absorptionswellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 503\text{-}528\text{ nm}$ rot bis violett gefärbt, die entsprechenden TNF-Komplexe aufgrund von CT-Übergängen mit Absorptionswellenlängen von $\lambda_{\text{max}} = 677\text{-}689\text{ nm}$ grün (Tabelle 2.6). Die TCNB-Komplexe der entsprechenden Naphthalinklammern **9b** und **9c** sind hingegen gelb gefärbt und zeigen CT-Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 416\text{ nm}$.^[77] Die Rotverschiebung der CT-Absorptionsbanden in den TCNB-Komplexen der Anthracenklammern **13b-d** gegenüber den TCNB-Komplexen der Naphthalinklammern **9b-c** ist dabei konsistent mit dem CT-Charakter der Addukte, da die Anthraceneinheiten der Klammern **13b-d** ein niedrigeres Oxidationspotential als die Naphthalin-Einheiten der Klammern **9b-c** besitzen. Die Abbildungen 2.24 und 2.25 zeigen als repräsentative Beispiele die UV/Vis-Spektren der Komplexe **41@13c** und **44@13c**.

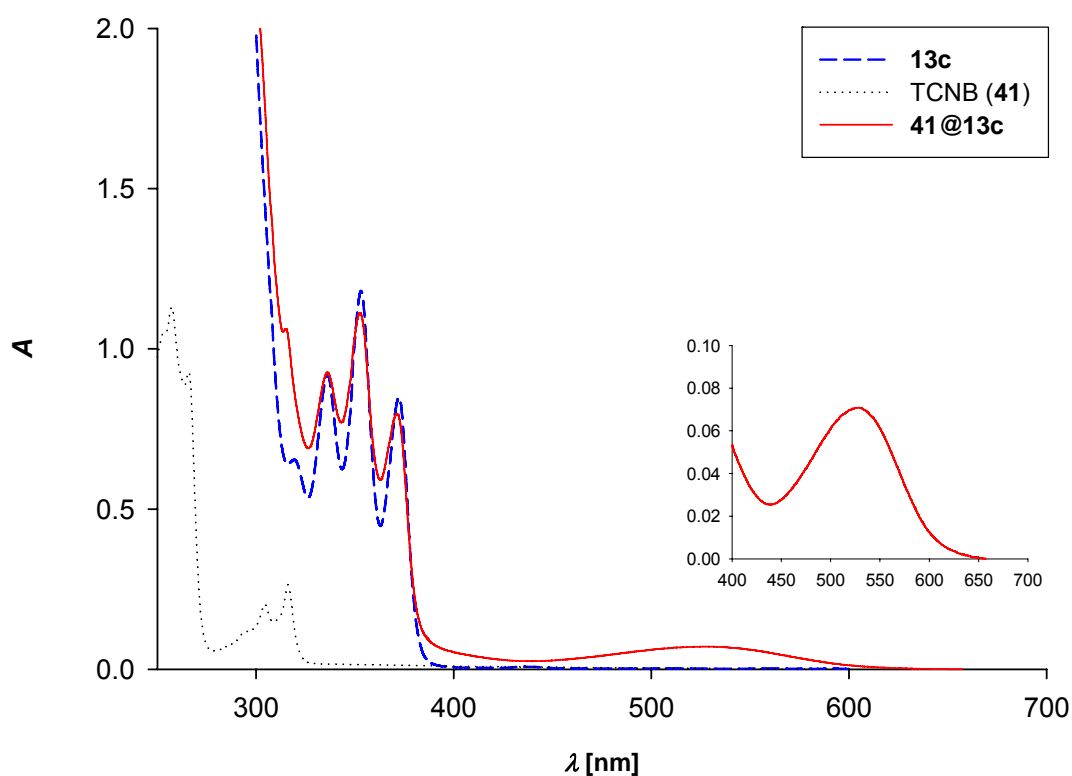


Abbildung 2.24: UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **13c** ($[\mathbf{13c}] = 1.15 \cdot 10^{-4}\text{ M}$), von TCNB (**41**) ($[\mathbf{41}] = 8.40 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) und einer Mischung ($[\mathbf{13c}] = 1.26 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; $[\mathbf{41}] = 1.19 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) in CHCl_3 bei 25°C .

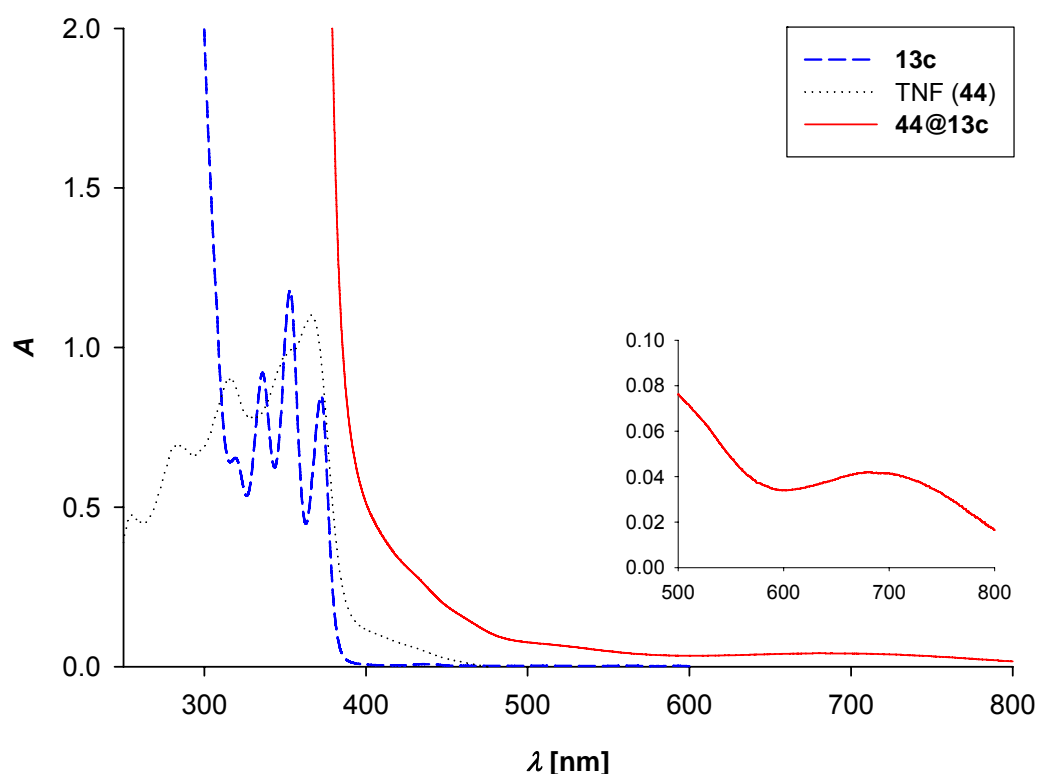


Abbildung 2.25: UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **13c** ($[13c] = 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), von TNF (**44**) ($[44] = 7.57 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und einer Mischung ($[13c] = 2.57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[44] = 2.44 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in CHCl_3 bei 25°C .

Da sich auf eine Komplexbildung zurückzuführende Änderungen in den UV/Vis-Spektren zur Bestimmung der Assoziationskonstanten verwenden lassen, wurde das System **41@13c** als repräsentatives Beispiel von Dr. Filippo Marchioni im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alberto Juris an der Universität von Bologna im Rahmen einer Kooperation durch eine spektrophotometrische Titration untersucht.^[82, 105] Abbildung 2.26 zeigt die Änderung der CT-Absorption bei 526 nm in Abhängigkeit der zugesetzten Substratlösung. Die Parameteranpassung einer 1:1-Bindungsisothermen an die experimentellen Daten durch χ^2 -Minimierung ergab eine Assoziationskonstante von $K_a = 1.24 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, die exzellent mit der aus der ^1H -NMR-Titration ermittelten Assoziationskonstante von $K_a = 1.28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ übereinstimmt. Da in den während der Titration aufgenommenen UV/Vis-Spektren die Region unter 380 nm, ebenfalls aufgrund von CT-Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat, nicht der Summe der Spektren der isolierten Komponenten entspricht, wurden diese zusätzlich einer globalen Analyse^[118, 119] unterzogen, die den gleichen Wert für die Assoziationskonstante lieferte wie die Auswertung der CT-Absorption.

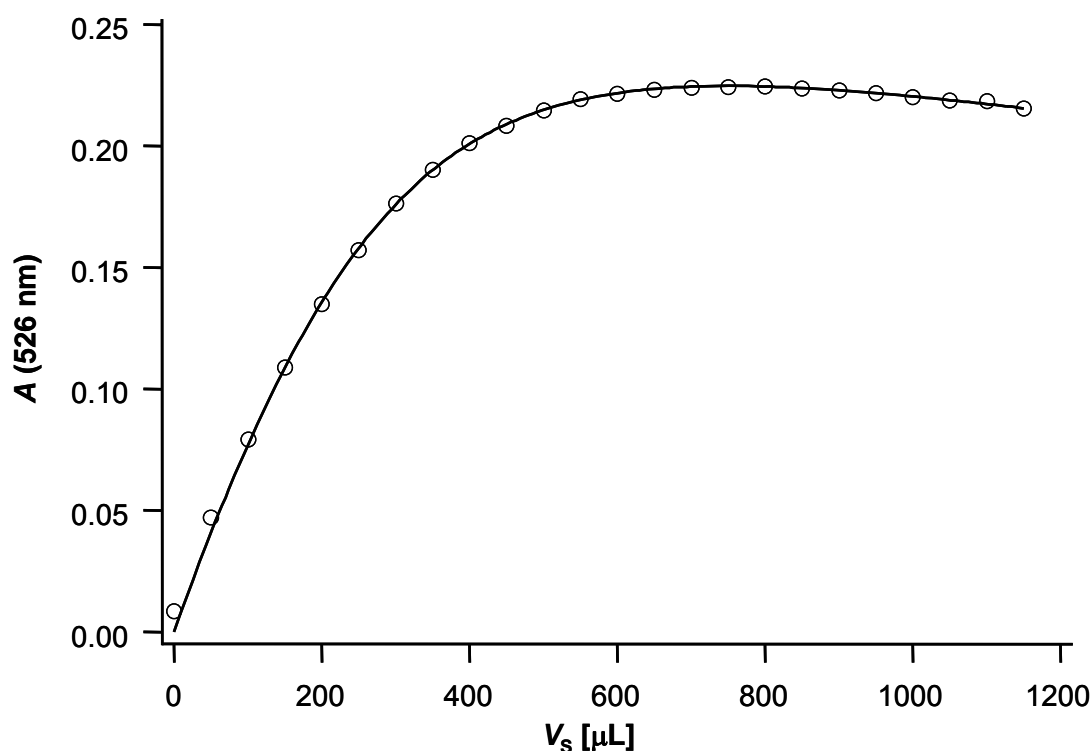


Abbildung 2.26: CT-Absorption infolge der Komplexbildung während der Titration einer Lösung von **13c** ($[\mathbf{13c}] = 3.01 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) mit TCNB (**41**) ($[\mathbf{41}] = 1.80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Die Kurve zeigt die Ergebnisse der Parameteranpassung. Die ermittelte Assoziationskonstante K_a beträgt $1.24 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$.

Die Möglichkeit einer 2:1- bzw. 1:2-Komplexstöchiometrie wurde dabei berücksichtigt. Die globale Analyse^[118, 119] lieferte jedoch nur unter der Annahme einer reinen 1:1-Komplexstöchiometrie sinnvolle Ergebnisse, so dass die aus den ^1H -NMR-Titrationsen erhaltenen Resultate durch die unabhängige, spektrophotometrische Analyse bestätigt werden.

Die Eigenschaft der Anthracenklammern **13b-d**, elektronenarme neutrale und kationische Substrate zu binden, gibt Anlass, die Polarität ihrer Kavität unter Verwendung solvatochromer Substrate mittels der UV/Vis-Spektroskopie zu untersuchen. Grundlage dafür ist der solvatochrome Effekt, die Verschiebung einer Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Dieser ist in Abbildung 2.27 am Beispiel des Kosower-Salzes **45**, welches zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität nach der Z-Skala verwendet wird,^[120-125] schematisch dargestellt. Das Absorptionsmaximum der CT-Bande des Kosower-Salzes **45** entspricht der Anregungsenergie ΔE vom ionischen Grundzustand in den angeregten, radikalischen Zustand. Die größere Polarität des Grundzustandes hat zur Folge,

dass dessen Energie stärker durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst wird als der angeregte Zustand, so dass mit zunehmender Lösungsmittelpolarität die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand größer wird, was zu einer Blauverschiebung der Absorptionsbande führt. Dieser Effekt, die Blauverschiebung der Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, wird als negative Solvatochromie bezeichnet.

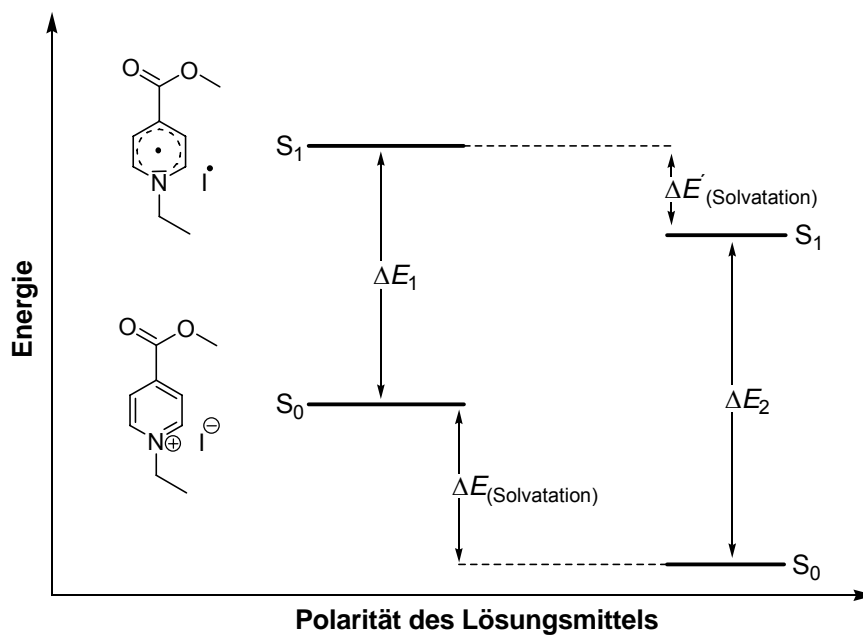


Abbildung 2.27: Schematische Darstellung des solvatochromen Effektes am Beispiel des Kosower-Salzes **45**.

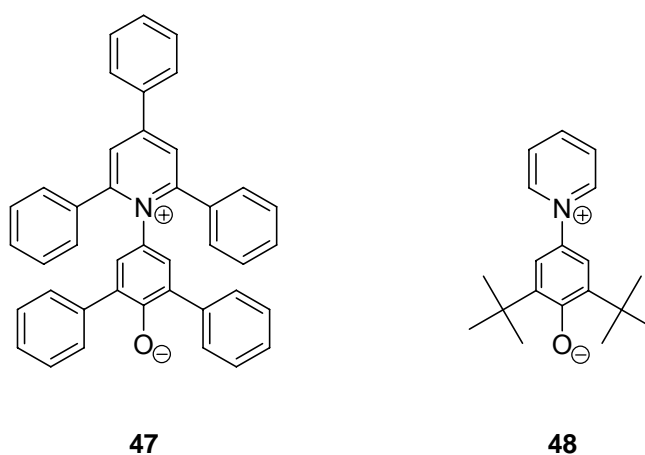


Abbildung 2.28: Pyridinium-N-phenoxid-Betaine zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität nach der E_T -Skala.^[125, 126]

Neben dem Kosower-Salz **45**, das einen stabilen Komplex mit der Hydrochinon-Anthracenklammer **13c** ($K_a = 2300 \text{ M}^{-1}$) bildet, soll auch das mit dem Dimroth-Reichardt-Farbstoff **47**^[125] verwandte Pyridinium-*N*-phenoxid-Betain **48**, das einen Komplex ($K_a = 84 \text{ M}^{-1}$) mit der diacetoxy-substituierten Anthracenklammer **13b** bildet, als Sonde zur Bestimmung der Polarität der Kavität verwendet werden.

Im UV/Vis-Spektrum einer Lösung des Kosower-Salzes **45** in Chloroform erscheint das Absorptionsmaximum des CT-Übergangs bei $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$ ($\log \varepsilon = 3.06$) (Abbildung 2.29). In einer Mischung aus **45** und der Hydrochinon-Anthracenklammer **13c** verschiebt sich diese Bande zu kleineren Wellenlängen und wird von der benachbarten *p*-Bande der Anthraceneinheiten, sowie von der CT-Bande des unkomplexierten Anteils des Kosower-Salzes **45** überlagert (Abbildung 2.29).

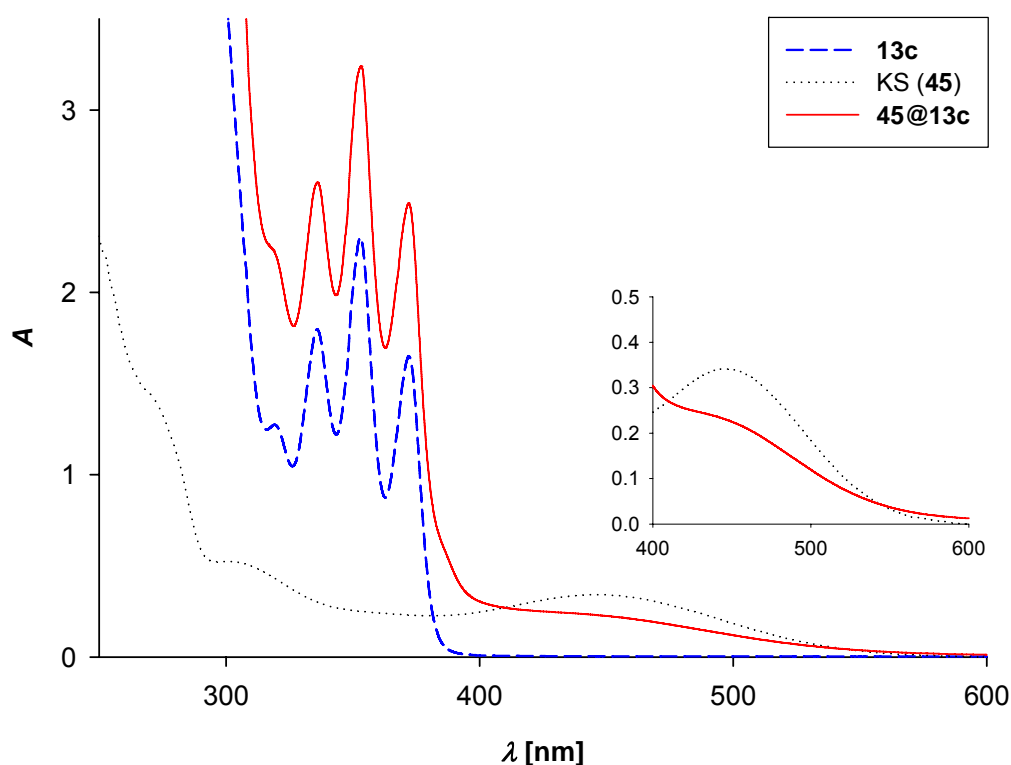


Abbildung 2.29: UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **13c** ($[\mathbf{13c}] = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), des Kosower-Salzes **45** ($[\mathbf{45}] = 2.90 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und einer Mischung ($[\mathbf{13c}] = 2.38 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\mathbf{45}] = 2.35 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in CHCl_3 bei 25°C .

Um den Komplex **45@13c** im UV/Vis-Spektrum zu charakterisieren, ist es daher erforderlich, die Absorptionen der unkomplexierten Anteile von Rezeptor und Substrat von der Absorption des Komplexes **45@13c** zu separieren. Dazu wurden zunächst die Konzentrationen von Rezeptor, Substrat und Komplex im Gleichgewicht berechnet (Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7: Konzentrationen von **13c**, **45** und **45@13c** in der UV/Vis-Messlösung der Mischung des Kosower-Salzes **45** und der Anthracenklammer **13c** in Chloroform bei 25 °C.

$[\mathbf{13c}]_0$ [M]	$[\mathbf{45}]_0$ [M]	$[\mathbf{45@13c}]^*$ [M]	$[\mathbf{13c}]^{**}$ [M]	$[\mathbf{45}]^{**}$ [M]	$\frac{[\mathbf{45@13c}]}{[\mathbf{45}]_0} \cdot 100\%$
$2.38 \cdot 10^{-4}$	$2.35 \cdot 10^{-4}$	$6.63 \cdot 10^{-5}$	$1.71 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-4}$	28.15

* berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit den aus den $^1\text{H-NMR}$ -Titrations erhaltenen Assoziationskonstanten $K_a = 2300 \text{ M}^{-1}$; ** berechnet nach Gleichung (3).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

A = Absorption

$I_0; I$ = Intensität des ein- bzw. austretenden Lichtstrahls

ε = Molarer Absorptionskoeffizient

c = Konzentration

d = Schichtdicke

(17)

Unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes (Gleichung (17)) wurden dann aus den gemessenen UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **13c** und des Kosower-Salzes **45** (Abbildung 2.29) die entsprechenden UV/Vis-Spektren für die in Tabelle 2.7 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen berechnet. Durch Subtraktion dieser Spektren von dem gemessenen UV/Vis-Spektrum der Mischung aus **45** und **13c** wurde das in Abbildung 2.30 dargestellte Differenzspektrum erhalten.

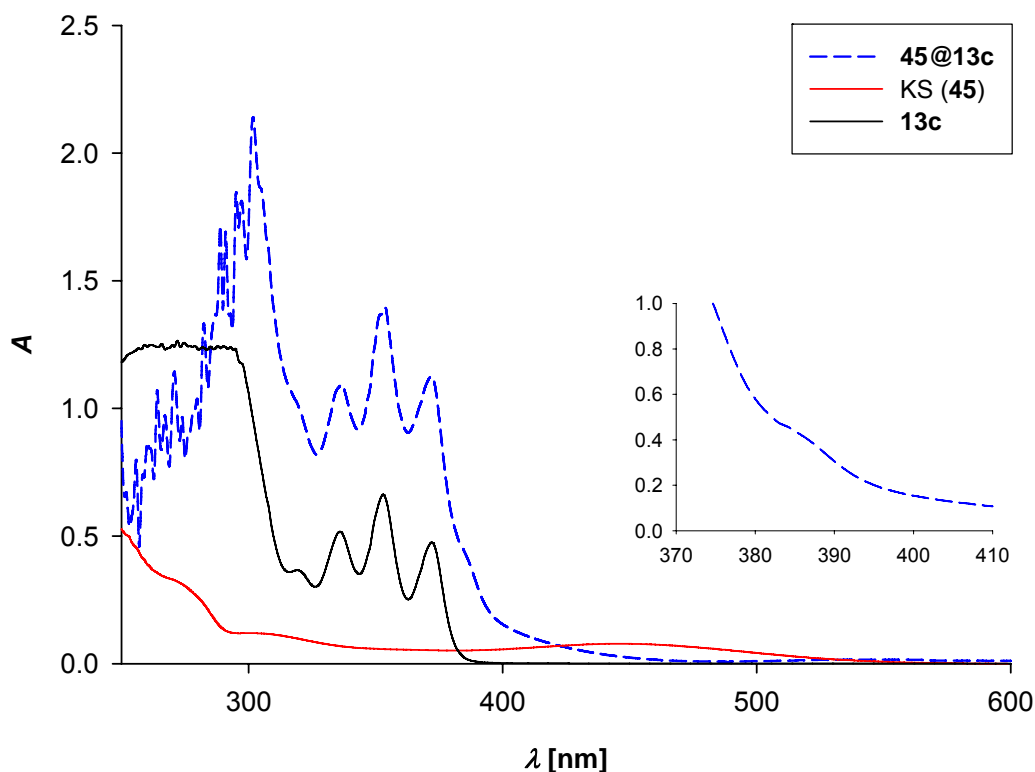


Abbildung 2.30: UV/Vis-Differenzspektrum des Komplexes **45@13c** und unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes (Gleichung (17)) berechnete UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **13c** und des Kosower-Salzes **45** bei einer Konzentration von $6.63 \cdot 10^{-5}$ M in Chloroform bei 25 °C.

Das UV/Vis-Differenzspektrum des Komplexes **45@13c** zeigt, dass die CT-Bande des Kosower-Salzes **45** als Schulter der *p*-Bande der Anthraceneinheiten von **13c** bei $\lambda = 383$ nm ($\log \varepsilon = 3.85$) auftritt. Gleichzeitig ist die Intensität der *p*-Bande der Anthraceneinheiten im Komplex **45@13c** gegenüber der Anthracenklammer **13c** verstärkt. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Anthracenklammer **13c** den dipolaren Grundzustand des Kosower-Salzes **45** durch Komplexbildung stärker stabilisiert als den elektrisch neutralen angeregten Zustand, analog zur Solvation von **45** durch polare Lösungsmittel. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die molekularen Pinzetten und Klammern bevorzugt elektronenarme neutrale und kationische Substrate binden.

Im UV/Vis-Spektrum einer Lösung des Pyridinium-*N*-phenoxid-Betains **48** in Chloroform befindet sich das Maximum der CT-Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 612$ nm ($\log \varepsilon = 4.29$) (Abbildung 2.31). Um den Einfluss der Anthracenklammer **13b** auf die Lage der CT-Bande zu untersuchen, wurden UV/Vis-Spektren der Mischungen von **48** und **13b** bei den in Tabelle 2.8 angegebenen Konzentrationen aufgenommen. Da die Assoziationskonstante K_a des Komplexes **48@13b** relativ niedrig ist ($K_a = 84 \text{ M}^{-1}$), musste ein großer Überschuss der Anthracenklammer **13b** verwendet werden, um einen möglichst hohen Anteil des Betains **48** komplexiert vorliegen zu haben. Die erhaltenen UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 2.31 dargestellt.

In den Mischungen aus dem Betain **48** und der diacetoxysubstituierten Anthracenklammer **13b** verschiebt sich die CT-Bande von **48** mit zunehmender Konzentration an **13b** zu kleineren Wellenlängen und verliert an Intensität. Auffällig ist, dass die zu erwartende CT-Absorption des unkomplexierten Anteils des Betains **48** (Abbildung 2.32) in den UV/Vis-Spektren nicht beobachtet wird. Offensichtlich werden unter den hier vorliegenden Konzentrationsbedingungen die elektronischen Zustände des Betains **48** auch von der Anthracenklammer **13b** beeinflusst, wenn sich **48** nicht in der Kavität von **13b** befindet. Damit erweist sich das Betain **48** als Sonde zur Bestimmung der Polarität der Kavität von **13b** als ungeeignet.

Tabelle 2.8: Konzentrationen von **13b**, **48** und **48@13b** in den UV/Vis-Messlösungen der Mischung des Betains **48** und der Anthracenklammer **13b** in Chloroform bei 25 °C.

$[\mathbf{13b}]_0$ [M]	$[\mathbf{48}]_0$ [M]	$[\mathbf{48@13b}]^*$ [M]	$[\mathbf{13b}]^{**}$ [M]	$[\mathbf{48}]^{**}$ [M]	$\frac{[\mathbf{48@13b}]}{[\mathbf{48}]_0} \cdot 100\%$
$4.62 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$2.94 \cdot 10^{-5}$	$4.59 \cdot 10^{-3}$	$7.64 \cdot 10^{-5}$	27.8
$2.31 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-5}$	$2.29 \cdot 10^{-3}$	$8.88 \cdot 10^{-5}$	16.1
$1.15 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$9.29 \cdot 10^{-6}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$9.66 \cdot 10^{-5}$	8.8
$5.77 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$4.85 \cdot 10^{-6}$	$5.72 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	4.6
$2.89 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$2.48 \cdot 10^{-6}$	$2.86 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	2.3

* berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit der aus der ^1H -NMR-Titration erhaltenen Assoziationskonstanten $K_a = 84 \text{ M}^{-1}$; ** berechnet nach Gleichung (3).

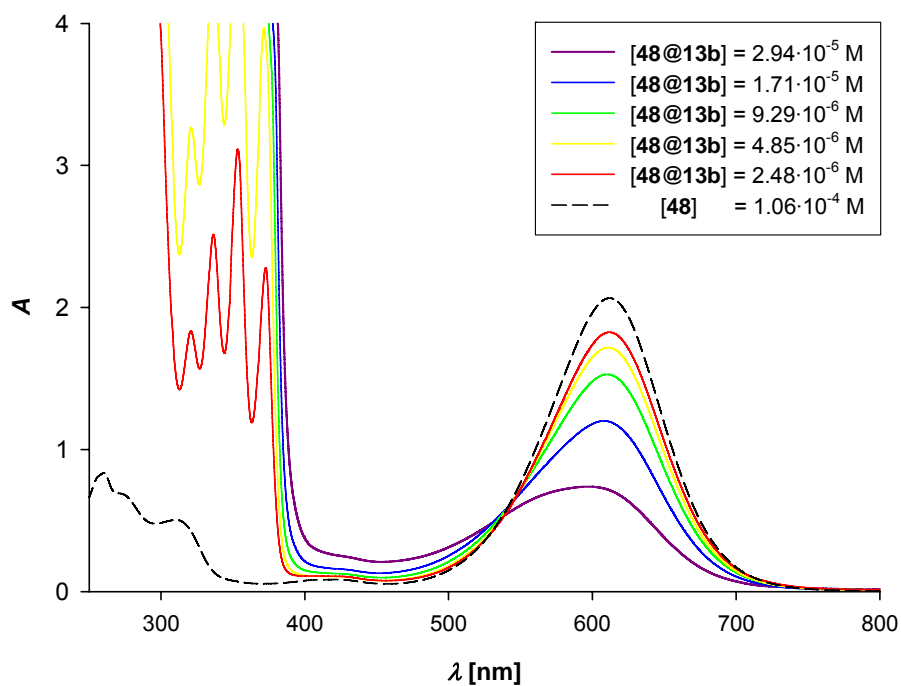


Abbildung 2.31: UV/Vis-Spektren der Mischungen von **48** und **13b** bei den in Tabelle 2.8 angegebenen Konzentrationen und UV/Vis-Spektrum des Betains **48** ($[48] = 1.06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in CHCl_3 bei 25 °C.

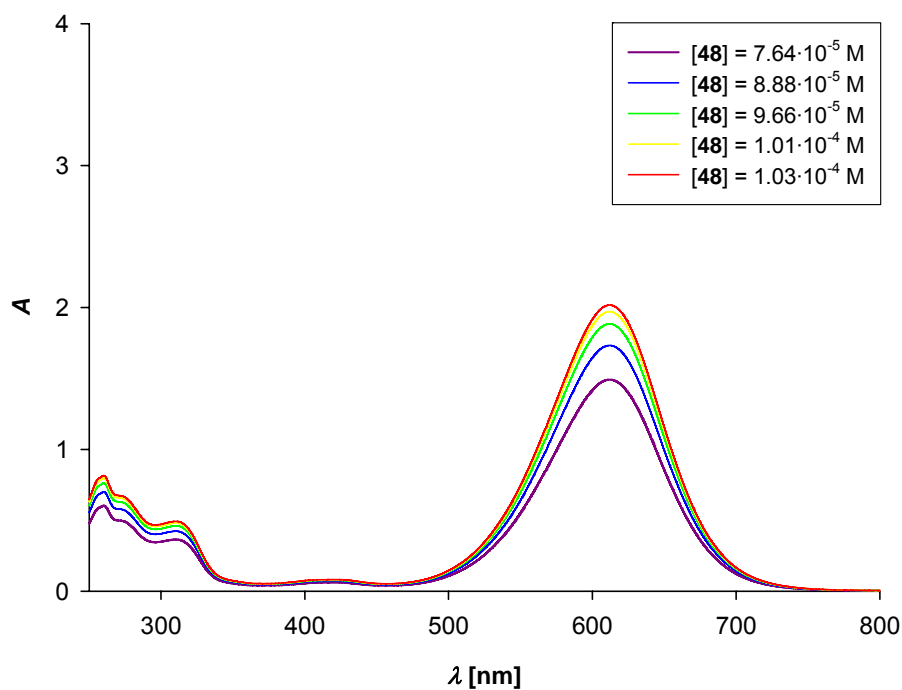


Abbildung 2.32: Unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes (Gleichung (17)) für die in Tabelle 2.8 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen berechnete UV/Vis-Spektren des Betains **48** in CHCl_3 bei 25 °C.

2.2.2.7 Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammer **13c** und ihres TCNB-Komplexes

Die fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften der Anthracenklammer **13c** und des Komplexes **41@13c** wurden im Rahmen einer Kooperation von Dr. Filippo Marchioni im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alberto Juris an der Universität von Bologna untersucht.^[82, 105] Abbildung 2.33 zeigt die Fluoreszenzspektren der Anthracenklammer **13c**, von TCNB (**41**) und einer äquimolaren Mischung von Rezeptor und Substrat.

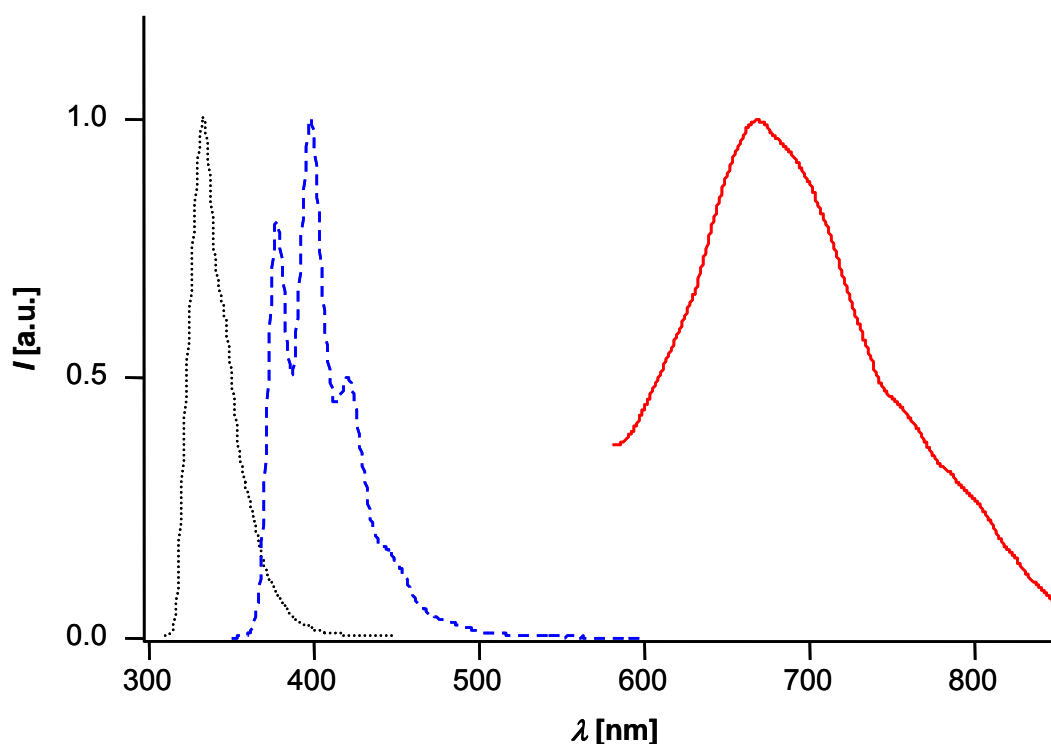


Abbildung 2.33: Fluoreszenzspektren von **13c** ($[13c] = 1.98 \cdot 10^{-4}$ M, gestrichelte Linie), TCNB (**41**) ($[41] = 1.98 \cdot 10^{-4}$ M, gepunktete Linie) und einer Mischung ($[13c] = [41] = 1.98 \cdot 10^{-4}$ M, durchgezogene Linie) bei 25 °C in Chloroform.

Die Anthracenklammer **13c** zeigt in Lösung bei Raumtemperatur eine für Anthracen-Systeme typische, strukturierte Fluoreszenzbande bei 377 nm mit einer Lebensdauer von 1.0 ns. In einer Dichlormethan/Chloroform-Matrix bei -196 °C ist eine leichte Rotverschiebung dieser Bande nach 379 nm zu beobachten und die Lebensdauer der Fluoreszenz steigt auf 5.1 ns an.

TCNB (**41**) zeigt in Lösung bei Raumtemperatur eine Fluoreszenzbande bei 332 nm mit einer Lebensdauer von 1.1 ns, die bei -196 °C in der Dichlormethan/Chloroform-Matrix eine Blauverschiebung nach 322 nm erfährt, wobei die Lebensdauer auf 5.8 ns ansteigt. In einer Lösung, die äquimolare Stoffmengen an Rezeptor und Substrat enthält, ist die Fluoreszenz der einzelnen Komponenten stark abgeschwächt und eine neue, schwache und breite Fluoreszenzbande, die dem Komplex **41@13c** zugeordnet werden kann, wird bei 668 nm mit einer Lebensdauer von 4.2 ns beobachtet. In der Dichlormethan/Chloroform-Matrix bei -196 °C ist diese Bande nach 670 nm rotverschoben und die Lebensdauer auf 12.1 ns erhöht. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass die beiden getrennten Komponenten **41** und **13c** aus ihren angeregten Singulett-Zuständen heraus fluoreszieren. Im Komplex **41@13c** ist ein neuer CT-Zustand vorhanden, der die Energie der energetisch höher liegenden, angeregten Singulett-Zustände der Einzelkomponenten durch Energietransfer löscht. Daher wird im Addukt **41@13c** ausschließlich die CT-Fluoreszenz des Rezeptor-Substrat-Komplexes beobachtet (Abbildung 2.34). Obwohl Fluoreszenz von CT-Komplexen unter Beteiligung von TCNB (**41**) durchaus bekannt ist^[127, 128], scheint der Komplex **41@13c** das erste Beispiel für ein fluoreszierendes Wirt-Gast-System zu sein.^[82, 105]

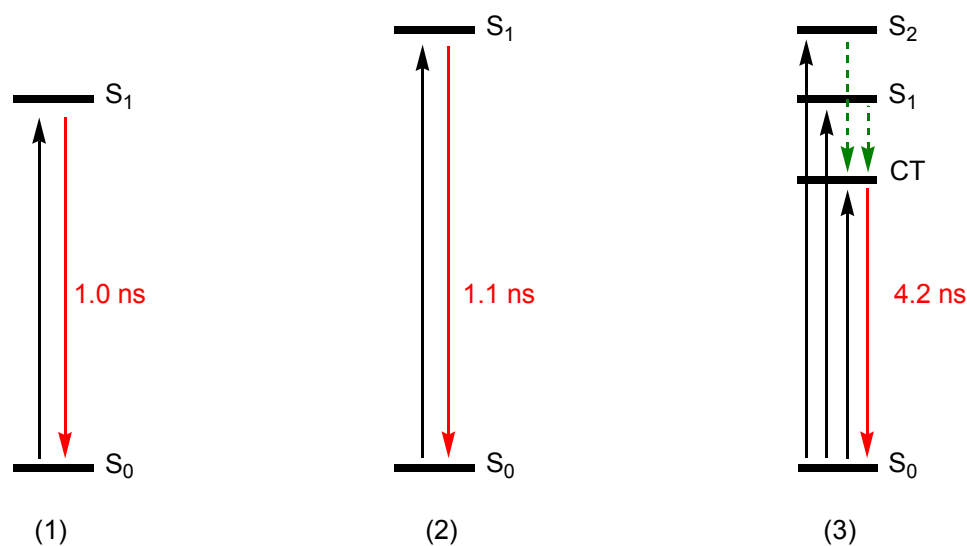


Abbildung 2.34: Vereinfachtes Termschema von (1) Anthracenklammer **13c**, (2) TCNB (**41**) und (3) Komplex **41@13c**.

2.3 Molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen Naphthalin-“Spacer“-Einheit

2.3.1 Synthese einer molekularen Anthracenklammer mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit

Als nächstes interessierten uns die supramolekularen Eigenschaften einer Anthracenklammer, die bedingt durch eine erweiterte zentrale “Spacer“-Einheit eine größere Kavität besitzt als die bisher vorgestellten Anthracenklammern **13b-d**.

Die Synthese der molekularen Anthracenklammer **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit erfolgte analog zu der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Darstellung der Anthracenklammer **13d** mit Benzol-“Spacer“-Einheit.

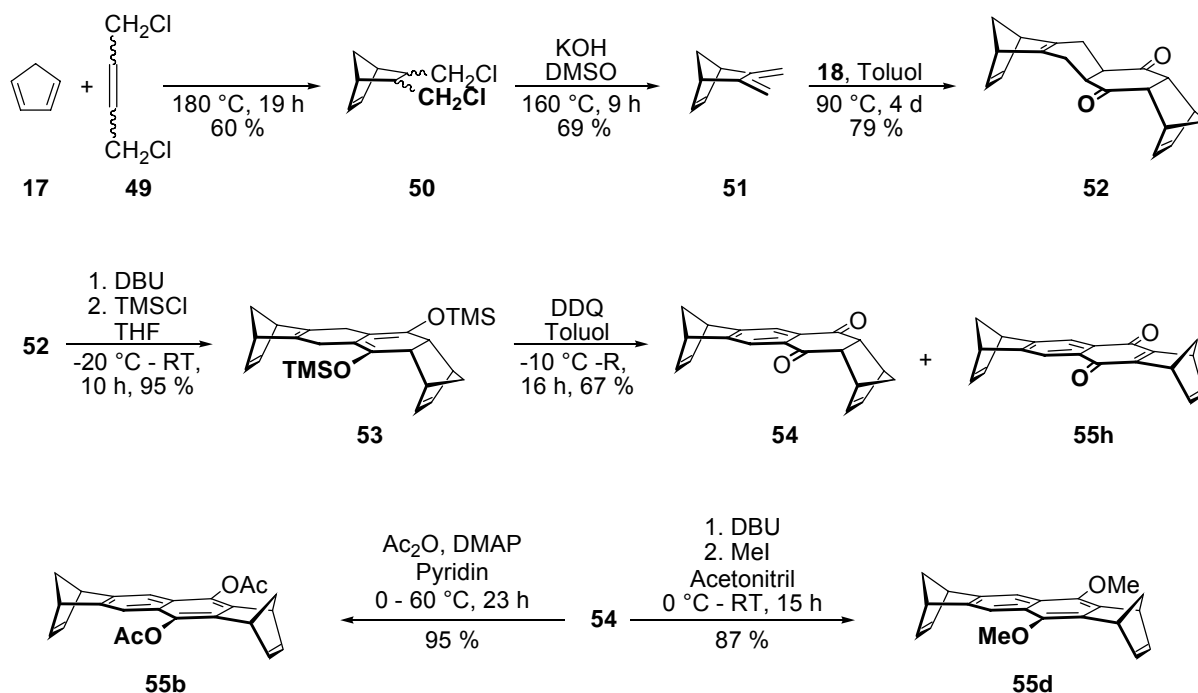


Abbildung 2.35: Synthese der Naphthalin-“Spacer“-Einheiten nach Klärner *et al.*.^[68, 86]

Die bekannten *syn,syn*-bismethylenüberbrückten Bisdienophile **55b** und **55d** lassen sich über die in Abbildung 2.35 gezeigte Synthese-Route darstellen.^[68, 86] Das Bis(exomethylen)norbornadien **51** ist durch eine Diel-Alder-Addition von 1,4-Dichlorbuten (**49**) an Cyclopentadien (**17**) mit nachfolgender zweifacher Chlorwasserstoff-Eliminierung

zugänglich. Die Diels-Alder-Addition des Diens **51** an das Endion **18** liefert stereospezifisch das *syn,syn*-Addukt **52**, das nach Überführung in den *bis*-Trimethylsilylether **53** mit DDQ zum Endion **54** und Chinon **55h** oxidiert wird. **54** und **55h** können durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden. Durch baseninduzierte Aromatisierung in Gegenwart von Acetanhydrid bzw. Methyljodid wird das abgetrennte Endion **54** schließlich in die Bisdienophile **55b** und **55d** überführt.

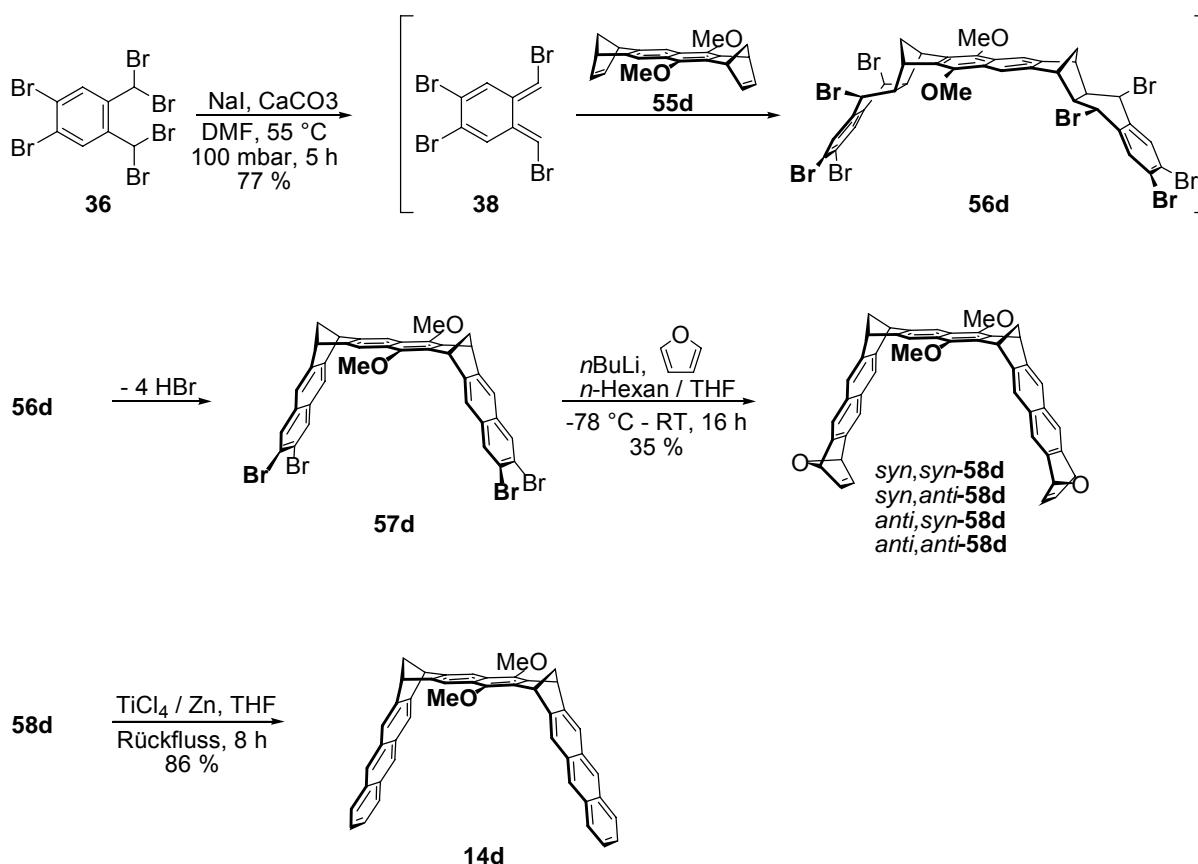


Abbildung 2.36: Synthese der molekularen Anthracenklammern **14d** über die *o*-Chinodimethan-Route.

Die Anellierung der Anthracen-Seitenwände an die Naphthalin-“Spacer“-Einheit **55d** erfolgt durch die gleiche Reaktionssequenz wie die Synthese der Anthracenklammer **13d**.

Die Reaktion von 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibromomethyl)benzol (**36**) mit dem Bisdienophil **55d** liefert die Tetrabrom-Klammer **57d**. Im Gegensatz zur Synthese der Anthracenklammern **13**, in der aus präparativen Gründen das diacetoxy-substituierte Bisdienophil **15b** eingesetzt wurde (vgl. Kapitel 2.2.1), ist hier der Einsatz des dimethoxy-substituierten Dienophils **55d** erforderlich. Die Verwendung des Bisdienophils **55b** würde zur diacetoxy-substituierten

Tetrabrom-Klammer **57b** ($R = \text{OAc}$) führen, die aufgrund der Instabilität der Acetatgruppen gegenüber dem im weiteren Reaktionsverlauf verwendeten *n*-Butyllithium, durch baseninduzierte Acetatspaltung oder Reduktion mit nachfolgender Methylierung in die dimethoxy-substituierte Klammer **57d** überführt werden müsste. Dabei würde die Naphthohydrochinonklammer **57c** ($R = \text{OH}$) bzw. ihr Mono- oder Dianion als Intermediat auftreten. Versuche, die diacetoxy-substituierte Naphthalinpinzette **8b** und die Naphthalinklammer **10b** durch basische Acetatspaltung oder Reduktion mittels LiAlH_4 in die entsprechenden Naphthohydrochinone zu überführen und diese dann zu derivatisieren, schlugen jedoch aufgrund der starken Oxidationsempfindlichkeit der norbornadien-substituierten Naphthohydrochinone bisher fehl.^[73, 129] Daher ist davon auszugehen, dass auch die diacetoxy-substituierte Tetrabrom-Klammer **57b** ebenfalls nicht durch basische Acetatspaltung oder Reduktion mit nachfolgender Methylierung in die dimethoxy-substituierte Tetrabrom-Klammer **57d** überführt werden kann, weshalb die Synthese der Tetrabrom-Klammer **57d** direkt mit dem dimethoxy-substituierten Bisdienophil **55d** durchgeführt wurde.

Die anschließende Debromierung der Tetrabrom-Klammer **57d** mittels *n*-Butyllithium führt formal zu einem Bissarin, welches durch einen Überschuss an Furan abgefangen wird. Dabei bildet sich das Gemisch der vier möglichen stereoisomeren Furanaddukte **58d** (Abbildung 2.37) im Verhältnis 10:12:12:17, das bisher nicht durch die üblichen Methoden (Säulenchromatographie, HPLC, Kristallisation) getrennt werden konnte. Durch Desoxygenierung des Isomerengemischs **58d** mit niedervalentem Titan wird schließlich die Anthracenklammer **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit erhalten.

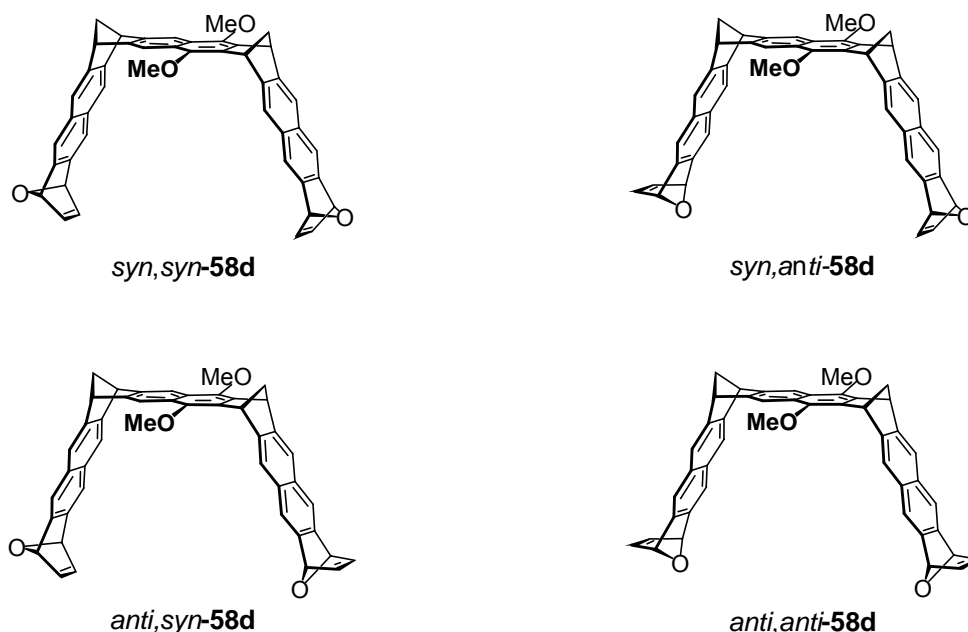


Abbildung 2.37: Strukturen der Furanaddukte *syn,syn-58d*, *syn,anti-58d*, *anti,syn-58d* und *anti,anti-58d*.

2.3.2 Supramolekulare Eigenschaften der molekularen Anthracenklammer mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit

2.3.2.1 Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer 14d

Die Ermittlung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Anthracenklammer **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit erfolgte, analog zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammern **13b-d** mit Benzol-“Spacer“-Einheit (vgl. Kapitel 2.2.2.1 und 2.2.2.2), durch Untersuchung ihres Assoziationsverhalten gegenüber den in Abbildung 2.13 gezeigten neutralen und kationischen aromatischen sowie chinoiden Substraten mittels ^1H -NMR-Titrationsen. Eine Eigenassoziation der molekularen Anthracenklammer **14d** in Lösung konnte ausgeschlossen werden, da die ^1H -NMR-Spektren des Rezeptors **14d** in deuteriertem Chloroform keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit zeigten. Da aufgrund der im Vergleich zu den Benzol-Anthracenklammern **13b-d** größeren Kavität der Naphthalin-Anthracenklammer **14d** das Vorliegen höherer Komplexstöchiometrien denkbar ist, wurden die ^1H -NMR-Titrationsdaten der untersuchten Komplexe zusätzlich mit Hilfe des Programms HOSTEST^[104] unter Berücksichtigung verschiedener Komplexstöchiometrien (1:1, 2:1, 1:2)

analysiert. Mit Ausnahme des Komplexes **41@14d** führte die nichtlineare Regression nur unter Annahme einer reinen 1:1 Komplexstöchiometrie zu einer sinnvollen Parameteranpassung. Für den Komplex **41@14d** konnte die Parameteranpassung durch Berücksichtigung einer gemischten Komplexstöchiometrie (RS und R₂S) jedoch deutlich verbessert werden. Die experimentellen ¹H-NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.1 angegeben. In Tabelle 2.9 sind die bestimmten Assoziationskonstanten K_a , Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG und Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ zusammengefasst.

Tabelle 2.9: Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und komplex-induzierte 1H -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Anthracenklammer **14d** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Substrat	Rezeptor 14d (R = OMe)		
	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$
TCNB (41)	480 ± 50 (RS)	-3.65	3.39
	120 ± 15 (R ₂ S)	-2.84	3.95
TCNQ (42)	150 ± 10	-2.97	3.20
FDNB (43)	5 ± 5	-0.95	1.92 (H _a)
			1.59 (H _b)
			1.42 (H _c)
TNF (44)	60 ± 5	-2.42	1.48 (H _a)
			1.43 (H _b)
			1.61 (H _c)
			1.47 (H _d)
			1.31 (H _e)
KS (45)	200 ± 50	-3.12	0.60 (H _a)
			0.37 (H _b)
			0.14 (H _c)
			0.12 (H _d)
			-0.01 (H _e)
DeVio (46)	$15^a) \pm 5$	-1.60	0.83 (H _a)
			0.67 (H _b)

^{a)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1.

2.3.2.2 Diskussion der Komplexstabilitäten der Anthracenklammer **14d** im Vergleich mit den Komplexstabilitäten anderer Rezeptoren

Tabelle 2.10 zeigt die Assoziationskonstanten K_a der Anthracenklammer **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit im Vergleich zu denen der Anthracenklammer **13d** mit Benzol-“Spacer“-Einheit.

Tabelle 2.10: Vergleich der Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}] ($CDCl_3$, 25°C) der Naphthalin-Anthracenklammer **14d** mit denen der Benzol-Anthracenklammer **13d**.

Substrat	Rezeptor 14d (R = OMe)	Rezeptor 13d (R = OMe)
	K_a	K_a
TCNB (41)	480 (RS)	220
	120 (R_2S)	
TCNQ (42)	150	40
FDNB (43)	5	10
TNF (44)	60	270
KS (45)	200	90
DeVio (46)	15 ^{a)}	< 10 ^{a)}

^{a)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1.

Die Naphthalin-Anthracenklammer **14d** bildet mit TCNB (**41**), TCNQ (**42**), dem Kosower-Salz **45** und dem Viologen **46** stabilere Komplexe als die entsprechende Benzol-Anthracenklammer **13d**, während die sterisch anspruchsvollen Substrate FDNB (**43**) und TNF (**44**) deutlich schwächer von **14d** als von **13d** gebunden werden. Beide Klammern **13d** sowie **14d** bilden aber mit den untersuchten Substraten deutlich stabilere Komplexe als die Benzol-Naphthalinklammer **9d**, die keine signifikanten Rezeptoreigenschaften gegenüber diesen Gästen aufweist (vgl. Tabelle 2.4). Da bisher die dimethoxy-substituierte Naphthalin-Naphthalinklammer **10d** nicht bekannt ist, können in der Reihe der Naphthalinklammern nur die diacetoxy-substituierte Benzol-Naphthalin- bzw. Naphthalin-Naphthalinklammern **9b** und

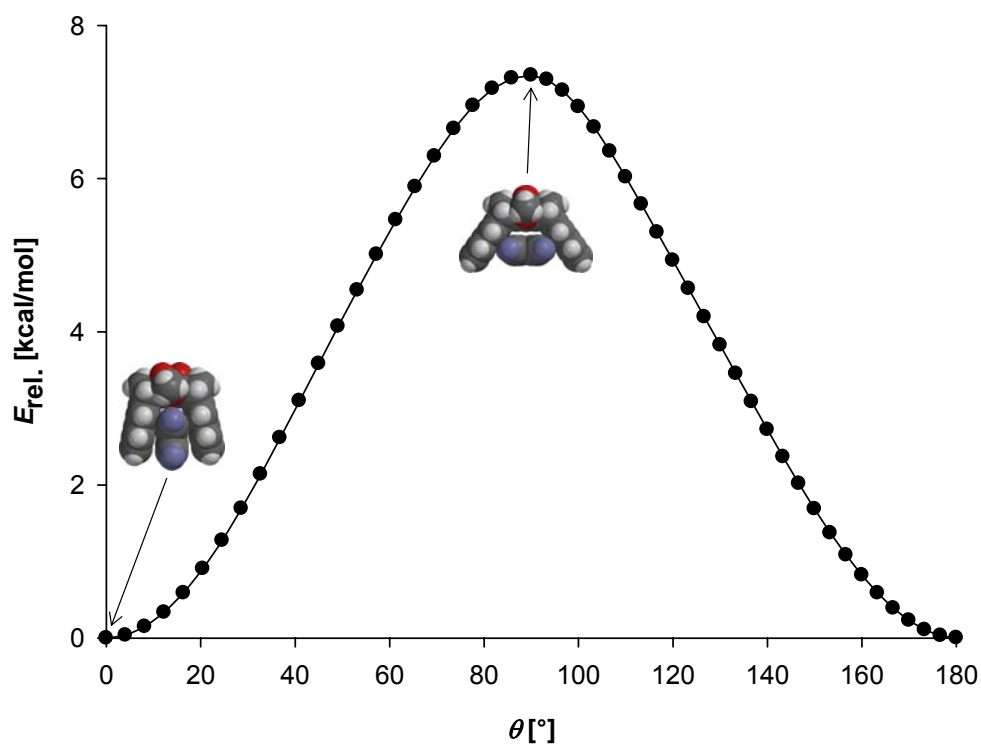
10b miteinander verglichen werden. Die in Tabelle 2.11 zusammengefassten Komplexbildungskonstanten K_a dieser beiden Klammern zeigen den gleichen Trend wie die in Tabelle 2.10 für die Komplexe von **13d** und **14d** zusammengefassten K_a -Werte.

Tabelle 2.11: Vergleich der Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}] ($CDCl_3$, $21^\circ C$) der Naphthalin-Naphthalinklammer **10b**^[77] mit denen der Benzol-Naphthalinklammer **9b**.^[76, 77]

Substrat	Rezeptor 10b	Rezeptor 9b
	(R = OAc)	(R = OAc)
	K_a	K_a
TCNB (41)	555	140
TCNQ (42)	200	30
FDNB (43)	< 2	30
KS (45)	380	140

Diese Ergebnisse deuten auf prinzipiell unterschiedliche Geometrien der Komplexe der Klammern **13d** und **14d** bzw. **9b** und **10b** hin. Die Abbildungen 2.38 und 2.39 zeigen die Energieprofile der Rotation von TCNB (**41**) in den Kavitäten der Rezeptoren **9b**, **10b**, **13d** und **14d**. Im Fall der Klammern **9b** und **13d** mit Benzol-“Spacer“-Einheit ist das Substrat in der energetisch günstigsten Konformation parallel zu den Aren-Seitenwänden angeordnet. Daher bildet es mit den Seitenwänden je eine π - π -Wechselwirkung und mit der Benzol-“Spacer“-Einheit eine CH- π -Wechselwirkung aus. Die Anordnung von TCNB (**41**) parallel zur Benzol-“Spacer“-Einheit entspricht dem energetischen Maximum und somit dem Übergangszustand der Substratrotation in der Kavität von **9b** und **13d**. Im Fall der Klammern **10b** und **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit ist das Substrat in der energetisch günstigsten Konformation hingegen parallel zur Naphthalin-“Spacer“-Einheit angeordnet. Dabei bildet es mit den Seitenwänden je eine CH- π -Wechselwirkung und mit der Naphthalin-“Spacer“-Einheit eine π - π -Wechselwirkung aus. Während jedoch für den Komplex **41@10b** die parallele Anordnung des Substrats zu den Aren-Seitenwänden der Naphthalinklammer **10b** den Übergangszustand der Substratrotation darstellt, ist diese Konformation für den Komplex **41@14d** ein zweites energetisches Minimum.

a)



b)

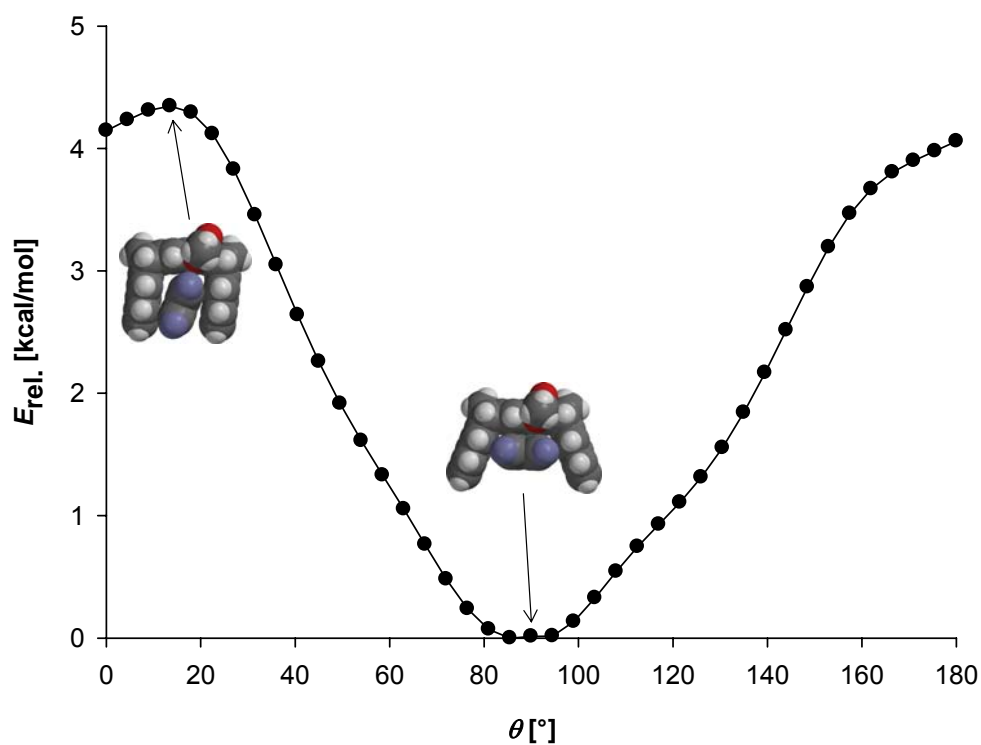
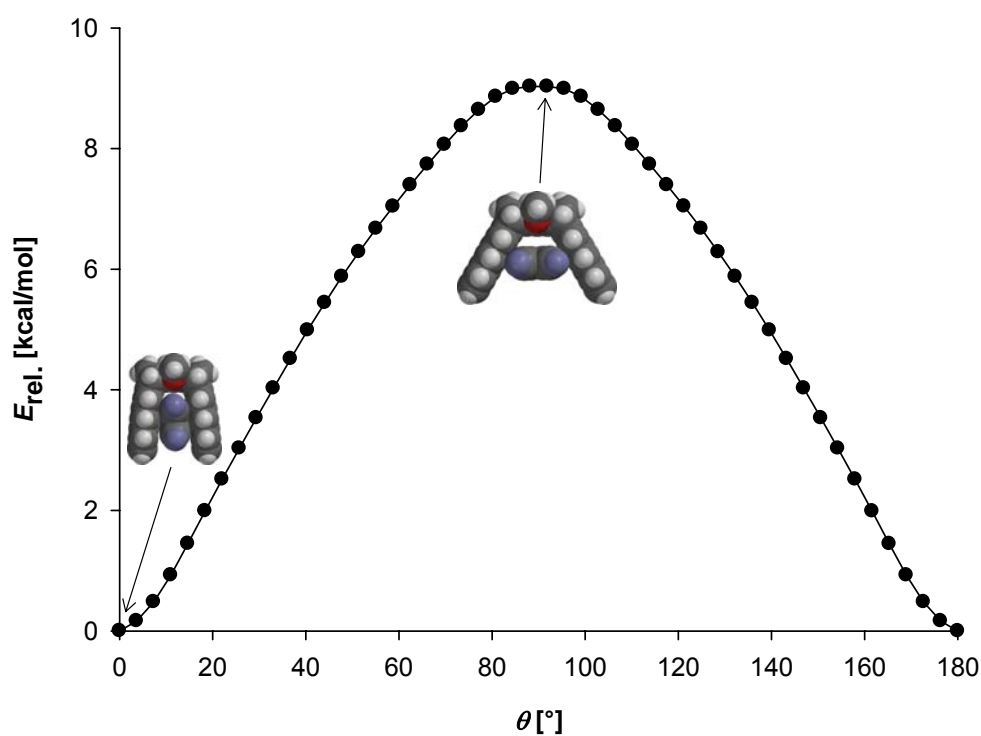


Abbildung 2.38: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] berechnete Energieprofile der Rotation von TCNB (41) in der Kavität von a) 9b und b) 10b. θ entspricht dem Winkel zwischen TCNB (41) und der zentralen “Spacer“-Einheit der Klammer 9b bzw. 10b.

a)



b)

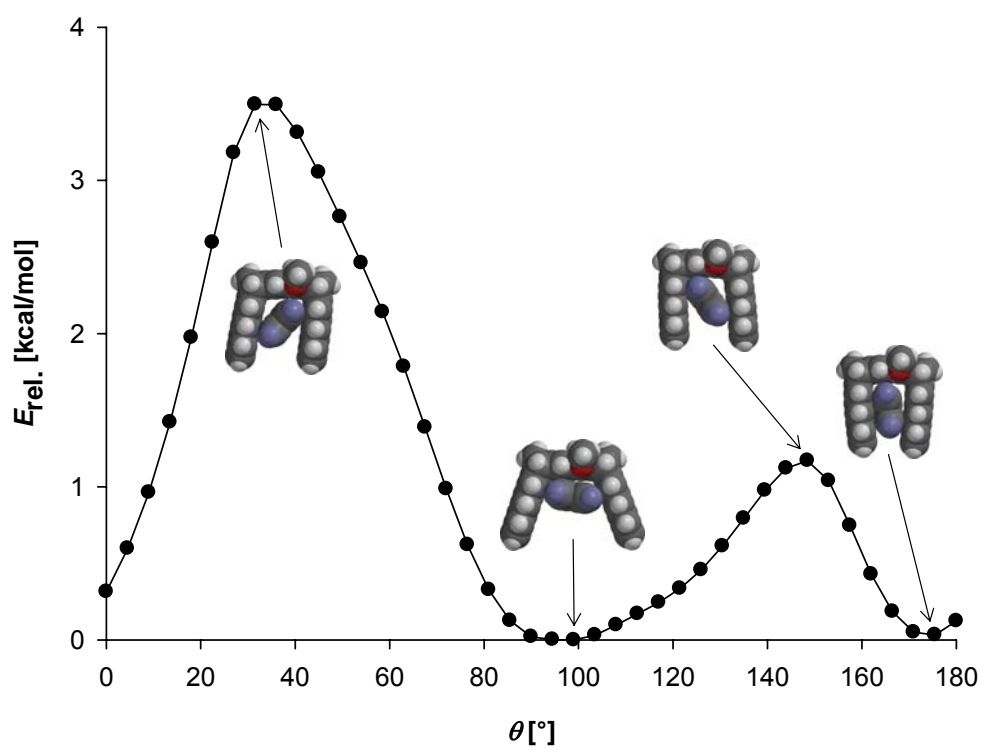


Abbildung 2.39: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] berechnete Energieprofile der Rotation von TCNB (**41**) in der Kavität von a) **13d** und b) **14d**. θ entspricht dem Winkel zwischen TCNB (**41**) und der zentralen “Spacer“-Einheit der Klammer **13d** bzw. **14d**.

Die größere Stabilität der Komplexe der Klammern **10b** und **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit im Vergleich zu den entsprechenden Klammern **9b** und **13d** mit Benzol-“Spacer“-Einheit kann daher darauf zurückgeführt werden, dass in den Komplexen der Klammer **10b** und **14d** zur Ausbildung attraktiver Aren-Aren-Wechselwirkungen während der Komplexbildung keine Kontraktion der Seitenwände erforderlich ist und somit die potentielle Energie des Rezeptors im Komplex nicht ansteigt. Die parallele Anordnung der Substrate zur Naphthalin-“Spacer“-Einheit in den Komplexen der Klammern **14d** und **10b** erklärt auch die im Vergleich zu den Klammern **13d** und **9b** schwächere Komplexbildung mit dem sterisch anspruchsvollen Substrat FDNB (**43**). In den Komplexen **43@14d** und **43@10b** wird durch den sterischen Einfluss der Nitro-Gruppen von **43** die Ausbildung der CH- π -Wechselwirkungen zu den Aren-Seitenwänden der Rezeptoren stark gestört (Abbildung 2.40). Daraus resultiert eine geringere Komplexstabilität bezüglich der Komplexe **43@13d** und **43@9b**, in denen der sterische Einfluss der Nitrogruppen von **43** auf die Ausbildung der Aren-Aren-Wechselwirkungen deutlich geringer ist, da **43** hier parallel zu den Aren-Seitenwänden der Rezeptoren **13d** und **9b** gebunden wird.

Im Komplex **44@14d** ist aus sterischen Gründen die parallele Anordnung von TNF (**44**) zur Naphthalin-“Spacer“-Einheit nicht möglich, so dass das Substrat parallel zu den Anthracen-Seitenwänden angeordnet ist (Abbildung 2.41). Zur Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen zwischen TNF (**44**) und den Anthracen-Seitenwänden von **14d** muss aber eine stärkere Kontraktion der Seitenwände erfolgen als im entsprechenden Komplex **44@13d**, so dass die potentielle Energie des Rezeptors im Komplex **44@14d** stärker ansteigt als im Komplex **44@13d**, woraus die geringere Komplexstabilität resultiert.

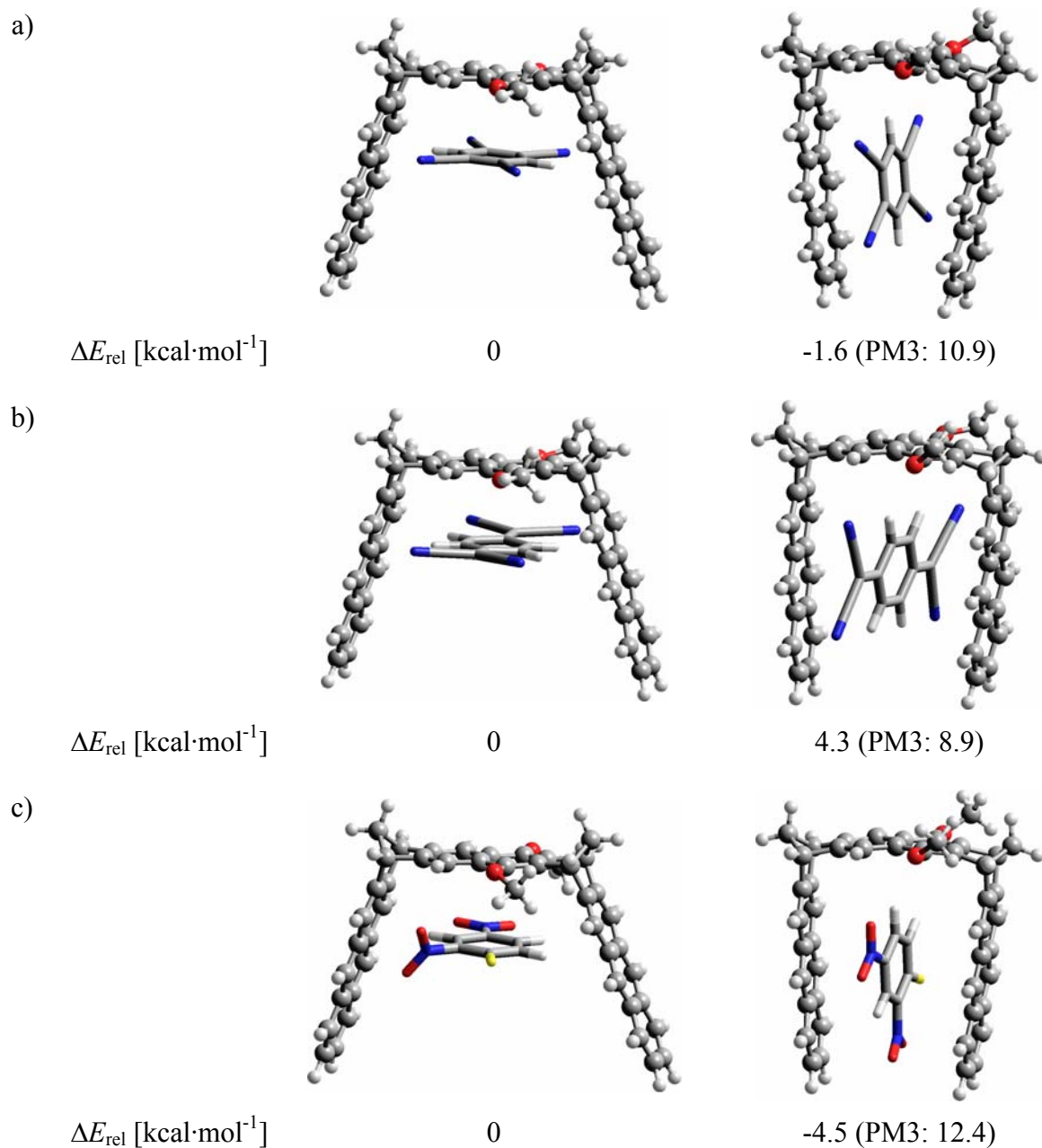
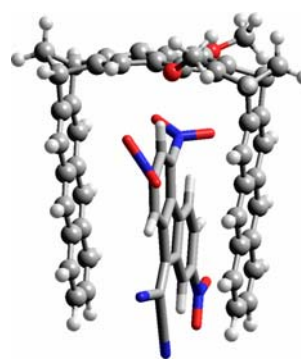


Abbildung 2.40: Strukturen und relative Energien der in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Konformere von a) **41@14d**; b) **42@14d**; c) **43@14d**. Die PM3-Energien wurden in einer “single-point“-Rechnung^[84] unter Verwendung der Amber*-Geometrien berechnet.

a)

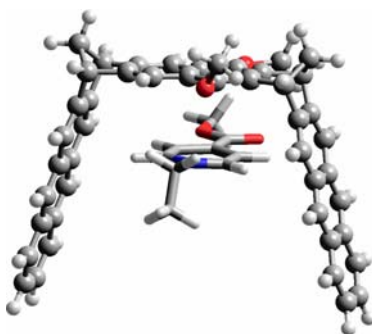
Aus sterischen Gründen ist die parallele Anordnung von **44** zur Naphthalin-“Spacer“-Einheit nicht möglich.


 $\Delta E_{\text{rel}} [\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}]$

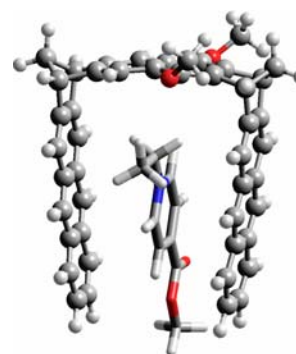
-

0

b)

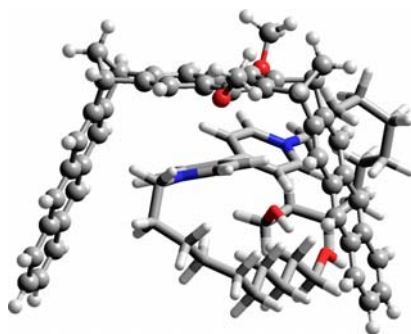

 $\Delta E_{\text{rel}} [\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}]$

0

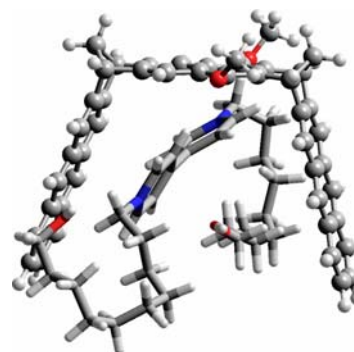


-3.4 (PM3: 12.8)

c)


 $\Delta E_{\text{rel}} [\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}]$

0



9.1 (PM3: 10.2)

Abbildung 2.41: Strukturen und relative Energien der in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Konformere von a) **44@14d**, b) **45@14d** und c) **46@14d**. Die PM3-Energien wurden in einer “single-point“-Rechnung^[84] unter Verwendung der Amber*-Geometrien berechnet.

Der Vergleich der Komplexstabilitäten der Anthracenklammer **14d** mit denen der Naphthalinklammer **10b** zeigt, dass **10b** tendenziell stabilere Komplexe mit den bisher untersuchten Substraten bildet als **14d**. Dies ist wiederum auf den schon in Kapitel 2.2.2.3 diskutierten Substituenteneinfluss der Methoxy- bzw. Acetatgruppen in **14d** und **10b** zurückzuführen (Abbildung 2.42). Im Fall der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer sind die relativ großen Methoxy-Substituenten in der energetisch günstigen *syn,syn*-Konformation auf die Kavität des Rezeptors gerichtet und schirmen diese sterisch ab. Während der Komplexbildung muss daher eine energetisch ungünstige Umlagerung der Methoxy-Substituenten stattfinden. Die Acetatgruppen des Rezeptors **10b** sind hingegen in der energetisch günstigen *anti,anti*-Konformation von der Kavität weggerichtet. Während der Komplexbildung muss hier keine Umlagerung der Acetoxy-Substituenten erfolgen, so dass die Komplexe der diacetoxy-substituierten Naphthalinklammer **10b** thermodynamisch stabiler sind als die der dimethoxy-substituierten Anthracenklammer **14d**.

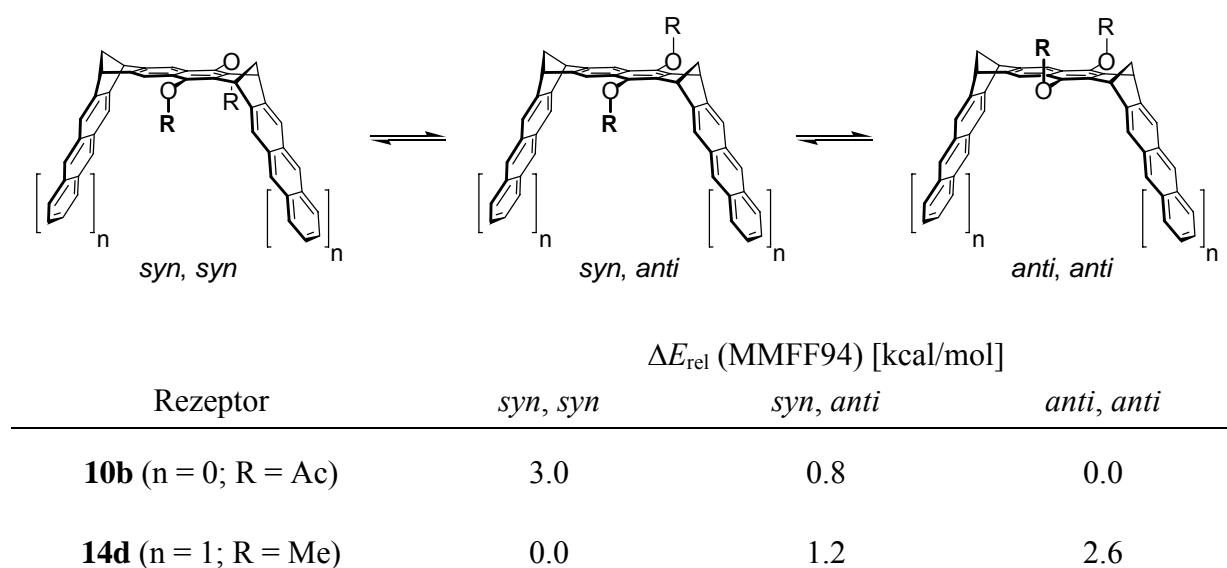


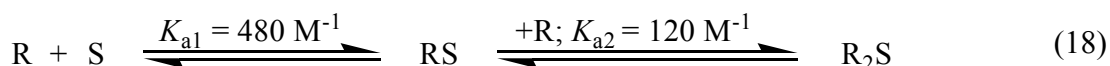
Abbildung 2.42: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] berechnete relative Energien [kcal/mol] der Konformere der Klammern **10b** und **14d**.

Eine Ausnahme ist der Komplex **43@14d**, der stabiler ist als der entsprechende Komplex **43@10b**. Wie weiter oben schon diskutiert, stören die Nitro-Gruppen von **43** die Ausbildung von CH- π -Wechselwirkungen zwischen Substrat und den Aren-Seitenwänden der Rezeptoren **14d** und **10b**. Für den Komplex **43@14d** existiert jedoch im Gegensatz zu Komplex **43@10b** eine zweite Komplex-Konformation, in der **43** parallel zu den Aren-Seitenwänden gebunden

ist (Abbildung 2.40). Diese führt offenbar zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Komplexes **43@14d**.

2.3.2.3 Modellierung der TCNB-Komplexe der Anthracenklammer **14d**

TCNB (**41**) nimmt unter den hier untersuchten Substraten eine Sonderstellung ein, da die Analyse der ^1H -NMR-Titrationsdaten des Systems **41@14d** mit Hilfe des Programms HOSTEST^[104] auf eine gemischte Komplexstöchiometrie hindeutet, bei der die Komplexe **41@14d** und **41@2·14d** im Gleichgewicht vorliegen (Gleichungen (18) u. (19)).



$$K_g = \frac{[\text{R}_2\text{S}]}{[\text{R}]^2 \cdot [\text{S}]} = K_{a1} \cdot K_{a2} = 57600 \pm 12500 \text{ M}^{-2} \quad (19)$$

Die Beobachtung, dass durch Berücksichtigung einer gemischten Komplexstöchiometrie die Güte der nichtlinearen Regression der ^1H -NMR-Titrationsdaten des Systems **41@14d** deutlich verbessert wird, ist zwar alleine kein Beweis für das Vorliegen einer solchen, steht aber in Einklang mit den experimentellen Daten von TCNB-Komplexen anderer Rezeptoren, die nachweislich gemischte Komplexstöchiometrien besitzen. So bildet Dinaphthonorbornadien (DNN)^[87], das als “halbe“ Naphthalin-Naphthalinklammer betrachtet werden kann, mit TCNB (**41**) in Lösung die Komplexe **41@DNN** ($K_{a1} = 358 \text{ M}^{-1}$) und **41@2·DNN** ($K_{a2} = 24 \text{ M}^{-1}$), wobei der Komplex **41@2·DNN** durch die Kristallstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen wurde.^[76, 77] Die Naphthalin-Naphthalinklammer **10b** bildet mit TCNB (**41**) im Kristall den Komplex **41@2·10b** (Abbildung 2.43), in dem das TCNB-Molekül zwischen den Seitenwänden zweier ineinander verzahnter Klammermolekülen gebunden wird.^[130]

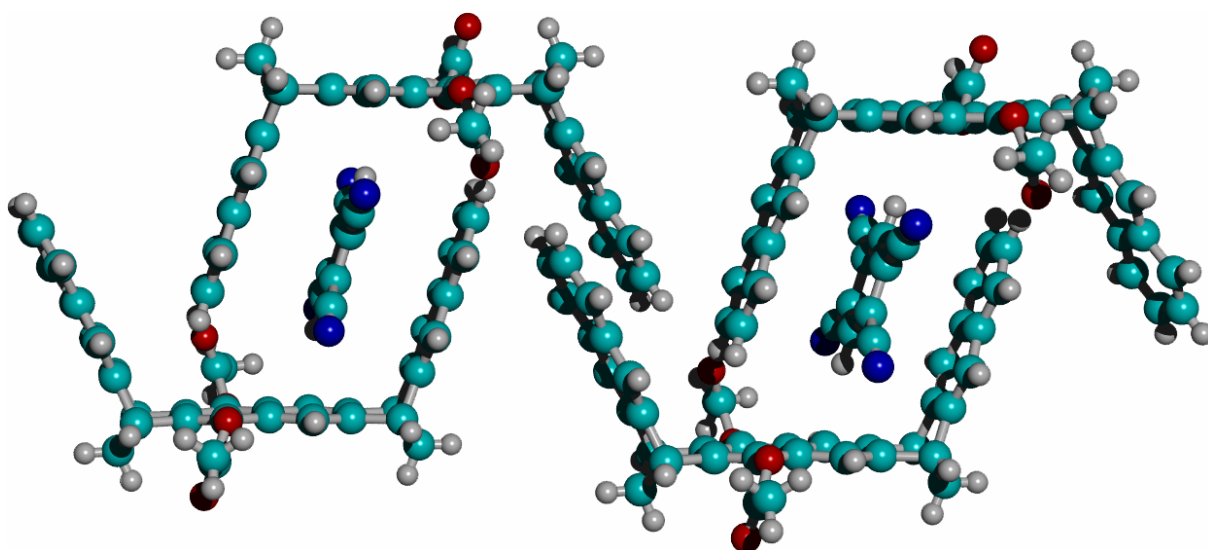


Abbildung 2.43: Kristallstruktur des Komplexes **41@2·10d**.^[130] Die Struktur enthält fehlgeordnete Toluolmoleküle, die der Übersicht halber hier nicht abgebildet sind.

Auch die trimethylenüberbrückte Klammer **12** bildet in Lösung die TCNB-Komplexe **41@12** ($K_{a1} = 1.43 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$) und **41@2·12** ($K_{a2} = 4.35 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$), was durch mikrokaloimetrische Studien^[79, 80] und eine spektrofluorimetrische Titration^[82] nachgewiesen werden konnte. Kraftfeldrechnungen deuten darauf hin, dass die Minimumstruktur des Komplexes **41@2·12** aus einem 1:1-Komplex besteht, bei dem ein Naphthalin-Seitenarm von einem weiteren Klammermolekül in Form eines Sandwich-Komplexes in dessen Kavität eingeschlossen wird (Abbildung 2.44).^[79]

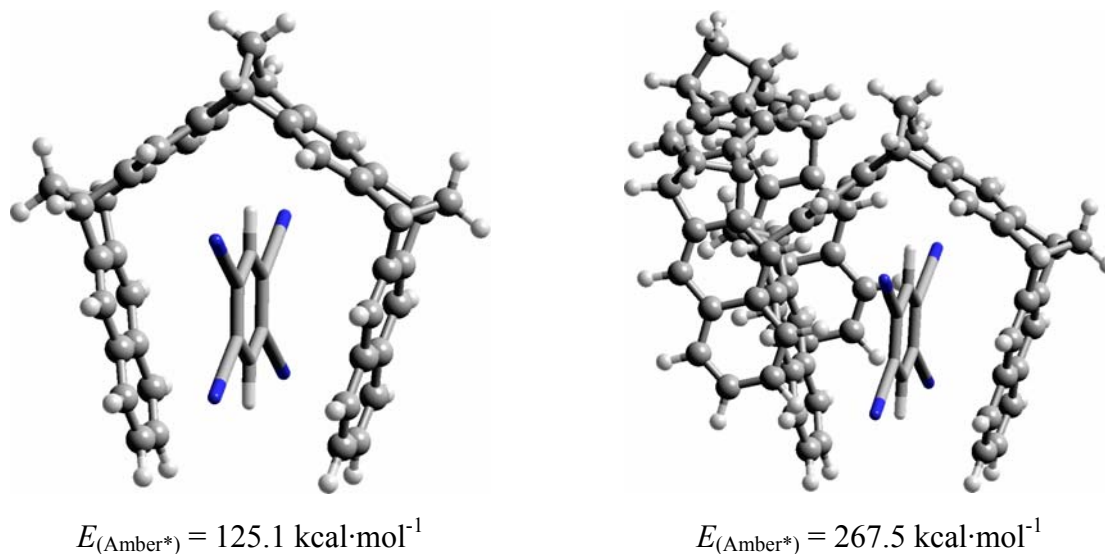
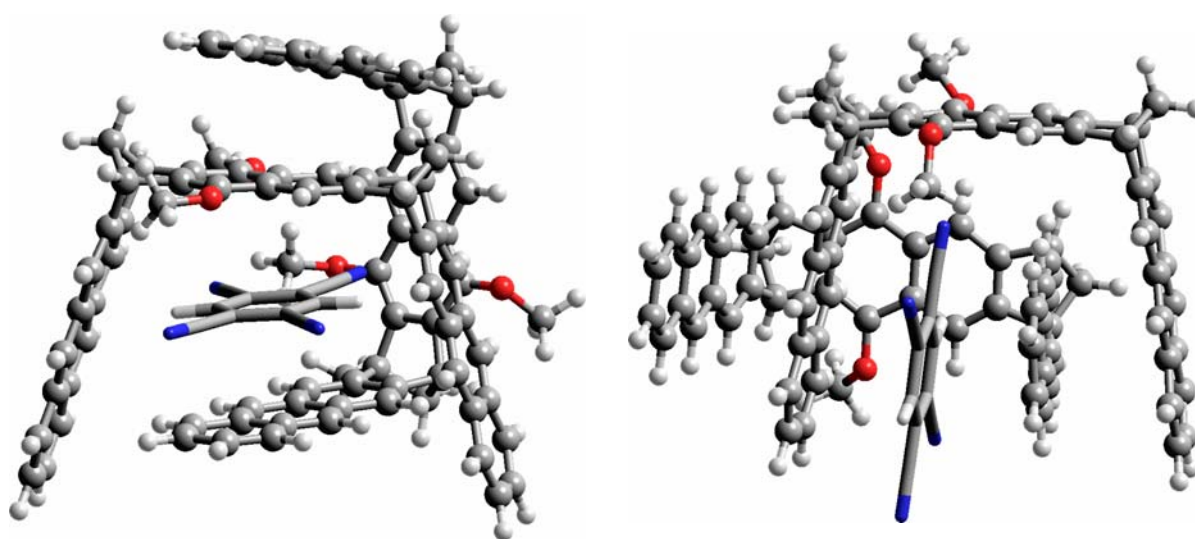


Abbildung 2.44: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Minimumstrukturen und Amber*-Energien von **41@12** (links) und **41@2·12** (rechts).

Die Modellierung der Komplexgeometrien von **41@14d** und **41@2·14d** erfolgte durch eine Monte-Carlo-Konformerens-Suche unter Verwendung des Amber*-Kraftfeldes. Die Strukturen des 1:1-Komplexes **41@14d** wurden bereits in Kapitel 2.3.2.2 diskutiert und sind in Abbildung 2.40 dargestellt. Für den Komplex **41@2·14d** werden die beiden in Abbildung 2.45 gezeigten, nahezu energiegleichen Strukturen als globales Minimum berechnet. In ihnen sind jeweils zwei Klammermoleküle ineinander verzahnt, wobei sie das TCNB-Molekül sandwichartig einschließen. Allein aufgrund der ermittelten Sättigungsverschiebung der Substratprotonen im Komplex **41@2·14d** ($\Delta\delta_{\text{max}} = 3.95 \text{ ppm}$) können die beiden Komplexgeometrien ohne die quantenchemische Berechnung der ^1H -NMR-Verschiebungen im Komplex aber nicht diskriminiert werden. Der größere $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert des Komplexes **41@2·14d** gegenüber dem des Komplexes **41@14d** ($\Delta\delta_{\text{max}} = 3.31 \text{ ppm}$) steht jedoch in Einklang mit der stärkeren Beeinflussung der Substratprotonen durch den Anisotropiekegel von zwei Klammermolekülen.



$$\Delta E_{\text{rel}} = 0.00 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{rel}} = 0.02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Abbildung 2.45: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Minimumstrukturen und relative Energien von **41**@**2·14d**.

2.3.2.4 Die Anthracenklammer **14d** als Rezeptor für das Buckminsterfulleren C_{60}

Die molekulare Erkennung von Fullerenen durch synthetische Rezeptoren wurde in den letzten Jahren umfassend studiert.^[131, 132] Insbesondere für die Materialwissenschaften sind supramolekulare Fulleren-Strukturen von Interesse, da sie teilweise Halbleiter-Eigenschaften besitzen und somit zum Aufbau neuartiger nanoelektronischer Bauteile, wie z. B. Sensoren oder Transistoren, geeignet sein könnten.^[132]

Fullerene bilden mit Cyclodextrinen,^[133-135] Dendrimeren,^[136, 137] Porphyrinen,^[138, 139] Calixarenen^[140-145] und anderen elektronenreichen aromatischen Wirten^[131, 146-148] stabile Rezeptor-Substrat-Komplexe.

Die Naphthalinklammer **10b** bildet mit dem Buckminsterfulleren C_{60} (**59**) einen schwachen Komplex ($K_a = 40 \text{ M}^{-1}$, $\Delta\delta_{\text{max}}(^{13}\text{C}) = 0.60 \text{ ppm}$),^[130] was dazu Anlass gab, das Rezeptorverhalten der Anthracenklammer **14d** gegenüber C_{60} (**59**) zu untersuchen. Nach “Molecular-Modeling“-Studien (Abbildung 2.46) sollte die größere Kavität der Anthracenklammer **14d** das C_{60} -Molekül besser umschließen als die Kavität der Naphthalinklammer **10b**, so dass aufgrund der größeren van-der-Waals-Kontaktfläche eine deutliche Stabilitätszunahme zu erwarten ist.

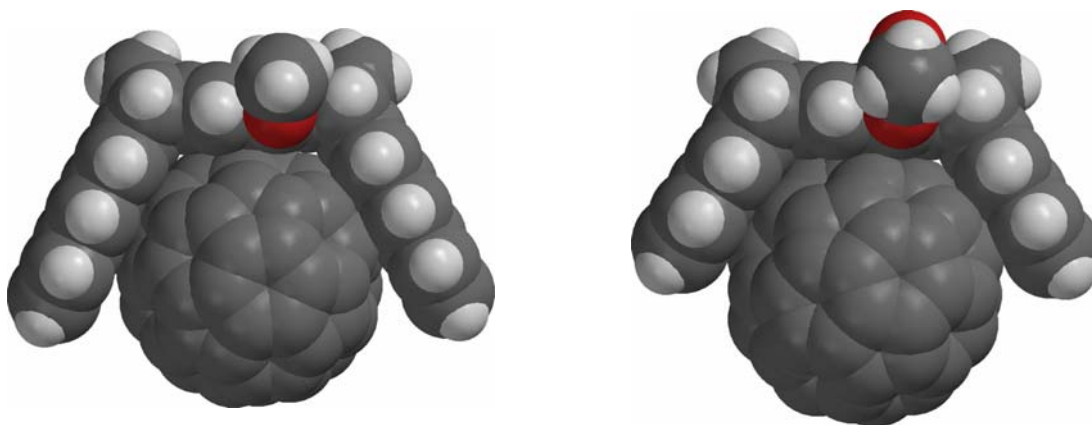


Abbildung 2.46: Mit dem MMFF94-Kraftfeld^[83, 84] optimierte Strukturen der Komplexe **59@14d** (links) und **59@10b** (rechts).

Die Bestimmung der Assoziationskonstante des Komplexes **59@14d** erfolgte durch ^{13}C -NMR-Titration in Benzol- d_6 , analog zu der in Kapitel 2.2.2.1 beschriebenen Methode der ^1H -NMR-Titration. Dabei wurde das relativ intensive Signal der Substratkohlenstoffatome in Abhängigkeit der Rezeptorkonzentration verfolgt. Die experimentellen ^{13}C -NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.2 angegeben. Abbildung 2.47 zeigt die gemessene Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ des C_{60} -Kohlenstoffsignals in Abhängigkeit von der Konzentration des Rezeptors **14d**, sowie die Ergebnisse der Parameteranpassung unter Verwendung der 1:1-Bindungsisotherme (Gleichung (8)).

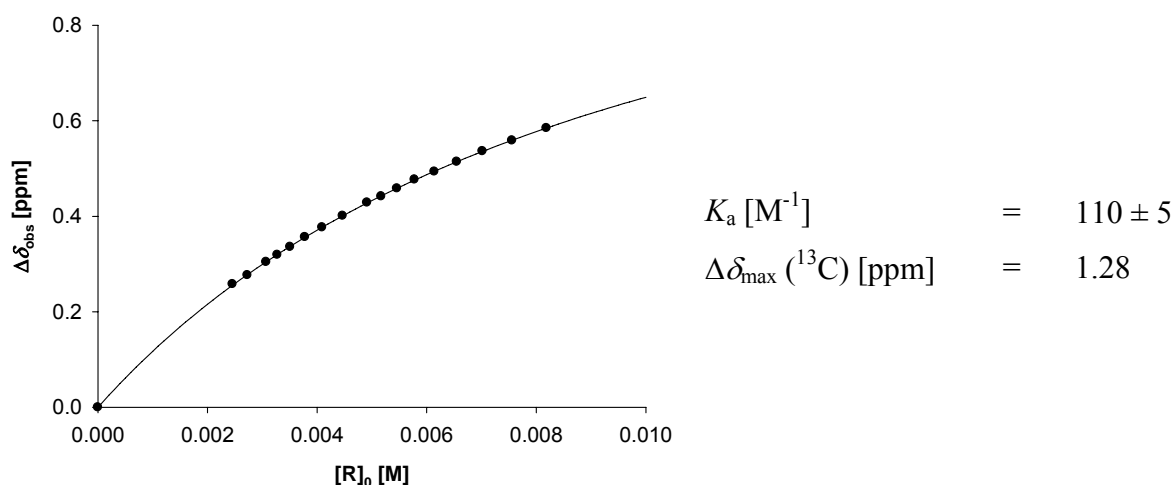


Abbildung 2.47: Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ des C_{60} -Kohlenstoffsignals (125 MHz, C_6D_6) in Abhängigkeit von der Konzentration des Rezeptors **14d** bei 25 °C. Die Kurve zeigt die Ergebnisse der Parameteranpassung. Die ermittelte Assoziationskonstante K_a beträgt 110 M^{-1} , die Sättigungverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}} (^{13}\text{C})$ beträgt 1.28 ppm.

Die Anthracenklammer **14d** bildet einen deutlich stabileren Komplex mit C_{60} (**59**) als die Naphthalinklammer **10b** ($K_a = 110 \text{ M}^{-1}$ in **59@14d** gegenüber $K_a = 40 \text{ M}^{-1}$ in **59@10b**), wobei die größere Sättigungsverschiebung der C_{60} -Kohlenstoffatome im Komplex **59@14d** bezüglich des Komplexes **59@10b** ($\Delta\delta_{\max} (^{13}\text{C}) = 1.28 \text{ ppm}$ in **59@14d** gegenüber $\Delta\delta_{\max} (^{13}\text{C}) = 0.60 \text{ ppm}$ in **59@10b**) darauf hindeutet, dass das C_{60} -Molekül wesentlich besser von der Kavität der Klammer **14d** umschlossen wird als von der Kavität der Klammer **10b**. Die mit quantenchemischen Methoden (B3LYP/6-31G^{**}//AM1) berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen der Klammern **14a** und **10a** unterscheiden sich dabei nur wenig voneinander (Abbildung 2.48), was zeigt, dass die größere Komplexstabilität von **59@14d** bezüglich **59@10b** im Wesentlichen eine Folge der vergrößerten van-der-Waals-Kontaktfläche der Anthracenklammer **14d** ist und elektrostatische Effekte nur einen untergeordneten Einfluss auf die unterschiedlichen Komplexstabilitäten der Komplexe **59@14d** und **59@10b** besitzen.

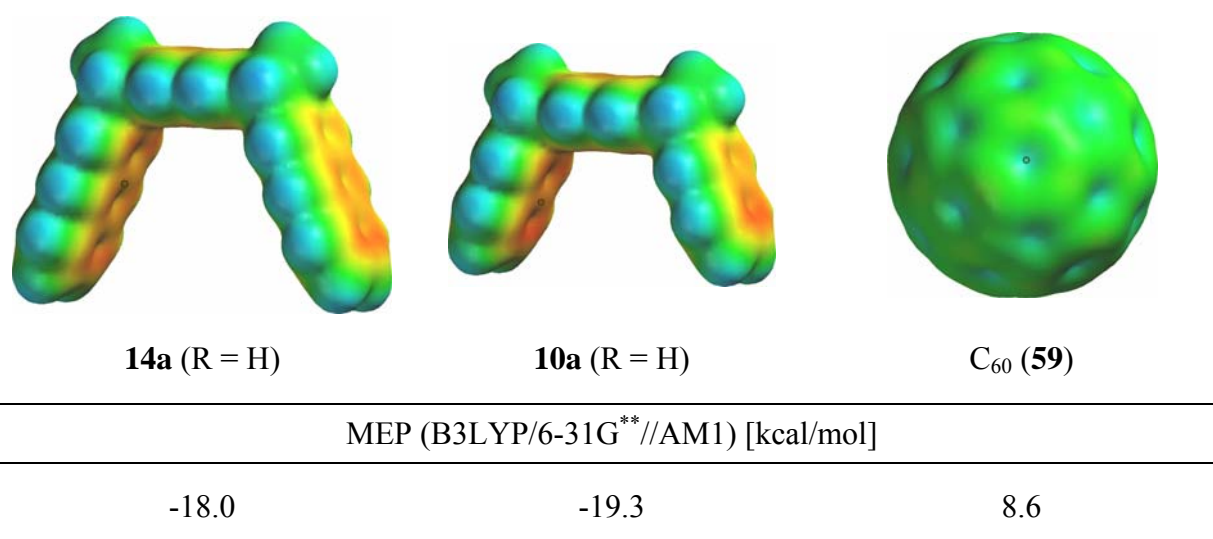


Abbildung 2.48: Elektrostatische Potentialoberflächen (EPS) der unsubstituierten Anthracenklammer **14a**, der unsubstituierten Naphthalinklammer **10a** und des Buckminsterfullerens C_{60} (**59**), berechnet mit B3LYP/6-31G^{**}//AM1. Die Farbskala reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Die MEP-Werte wurden an den markierten Stellen mit B3LYP/6-31G^{**}//AM1 berechnet.^[84, 106, 108, 109]

Die Komplexbildung zwischen C_{60} (**59**) und **14d** konnte auch mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Das ESI-Massenspektrum (negativer Ionen-Modus, MeOH) einer Lösung äquimolarer Stoffmengen von Rezeptor und Substrat in einem Benzol/Methanol-Gemisch zeigt Signale, die eindeutig C_{60}^- (**60**), dem C_{60} -CH₃O⁻-Addukt (**61**), dem Komplex **59@14d⁻** (**62**) und dem **59@14d**-CH₃O⁻-Addukt (**63**) zugeordnet werden können (Abbildung 2.49). Die Beobachtung, dass die Signale der CH₃O⁻-Addukte intensiver sind als die der Radikalanionen **60** und **62**, deutet auf den in Abbildung 2.50 dargestellten Mechanismus der Ionisierung hin. Demnach bilden C_{60} (**59**) und **59@14d** mit Methanolat-Anionen zunächst die Addukte **61** bzw. **63**, die nachfolgend unter Bildung der Radikalanionen C_{60}^- (**60**) und **59@14d⁻** (**62**) zerfallen.

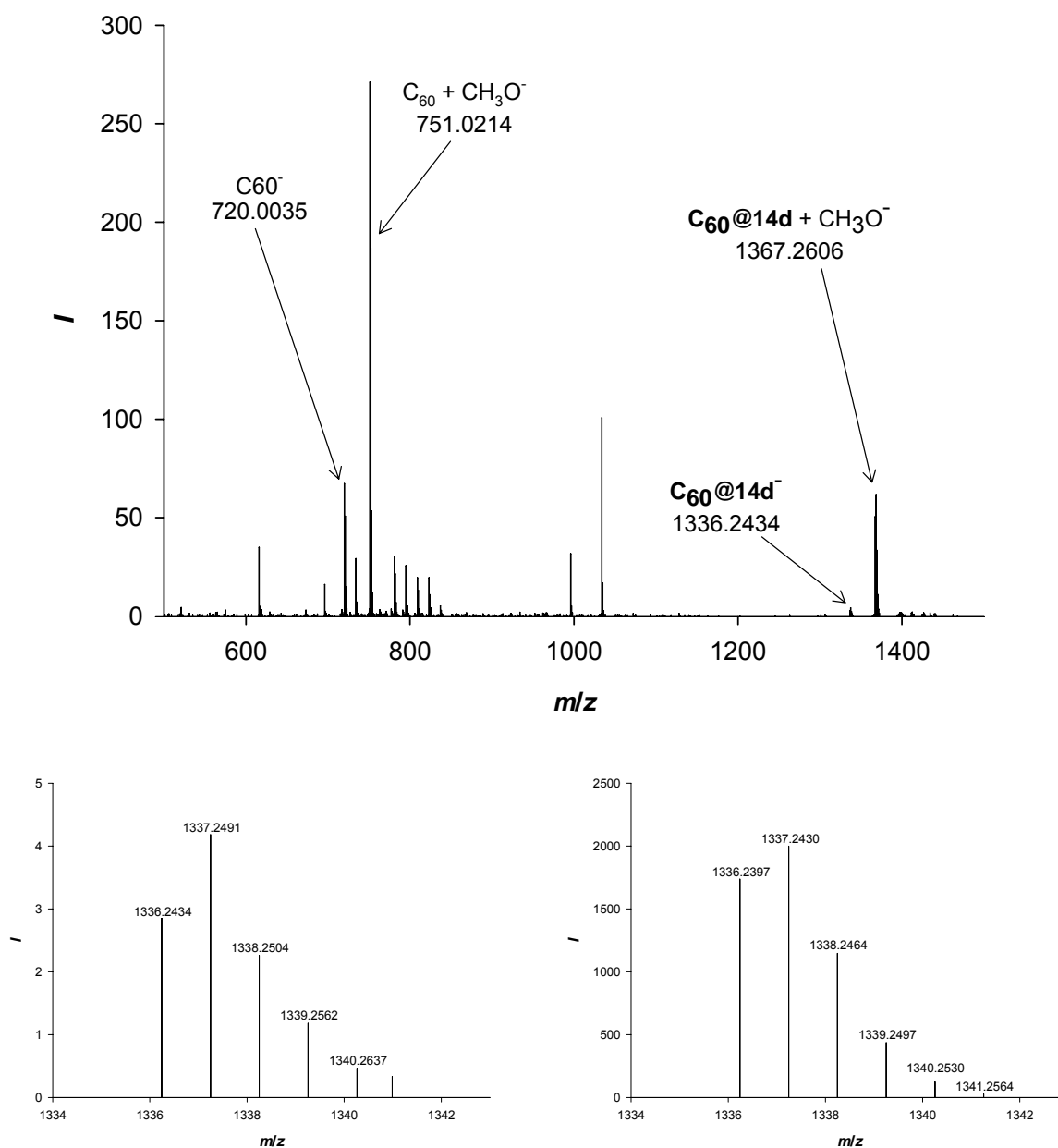


Abbildung 2.49: ESI-Massenspektrum (negativer Ionen-Modus, MeOH) einer Lösung äquimolarer Stoffmengen von Rezeptor und Substrat in einem Benzol/Methanol-Gemisch. Die Ausschnitte zeigen das gemessene (links) und berechnete (rechts) Isotopenmuster von **59@14d**.

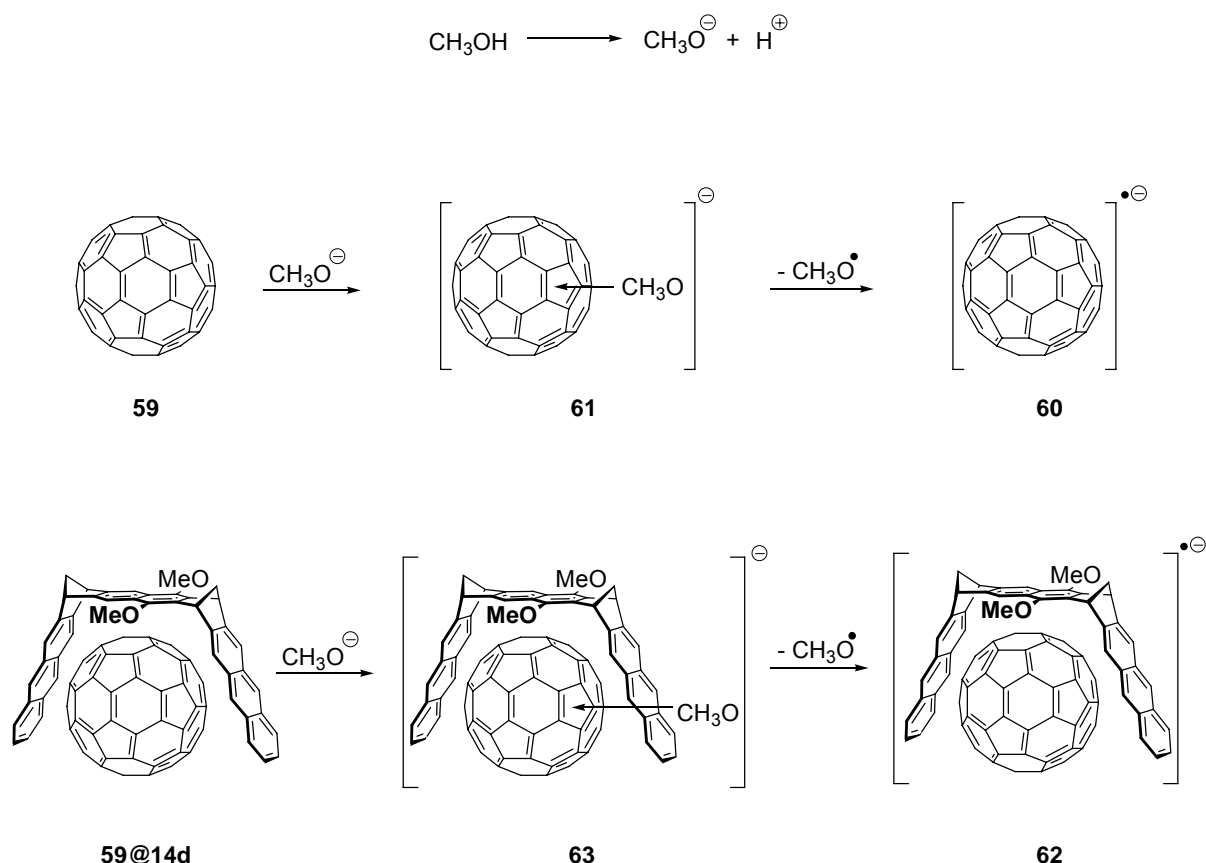


Abbildung 2.50: Postulierter Mechanismus der Ionisierung von C_{60} und des Komplexes **59@14d** im ESI-Massenspektrometer.

2.3.2.5 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammern **14d** und ihrer Komplexe

Die molekulare Anthracenklammer **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit ist eine farblose Verbindung, die im UV/Vis-Spektrum im Bereich von 315 nm bis 380 nm die stark strukturierte *p*-Bande der Anthraceneinheiten, sowie bei 285 nm die unstrukturierte *p*-Bande der Naphthalin-“Spacer“-Einheit zeigt. Gibt man zu einer Lösung von **14d** TCNB (**41**) (farblos) oder TNF (**44**) (gelb), so tritt eine zu den Komplexen der Klammern **13b-d** analoge Farbänderung der Lösungen ein (vgl. Kapitel 2.2.2.6). Der TCNB-Komplex von **14d** ist aufgrund eines CT-Übergangs bei 505 nm rot, der entsprechende TNF-Komplex aufgrund eines CT-Übergangs bei 703 nm grün gefärbt (Tabelle 2.12).

Tabelle 2.12: Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der CT-Komplexe der Klammer **14d** mit TCNB (**41**) und TNF (**44**).

Komplex	$[R]_0$ [M]	$[S]_0$ [M]	$[RS]^*$ [M]	λ_{\max} CT [nm]	A	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
41@14d	$5.07 \cdot 10^{-4}$	$4.88 \cdot 10^{-4}$	$5.46 \cdot 10^{-5}$	505	0.060	$1.10 \cdot 10^3$
44@14d	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$5.69 \cdot 10^{-5}$	703	0.070	$1.23 \cdot 10^3$

* berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit den aus den ^1H -NMR-Titrationsen erhaltenen Assoziationskonstanten K_a .

Die Abbildungen 2.51 und 2.52 zeigen die UV/Vis-Spektren der Komplexe **41@14d** und **44@14d**. Auffällig ist, dass die CT-Bande des Komplexes **41@14d** im Vergleich zu der CT-Bande des Komplexes **41@13c** (Abbildung 2.24) eine deutliche Asymmetrie zeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass TCNB (**41**) sowohl mit Anthracen als auch mit Naphthalin einen CT-Komplex bildet. Das Absorptionsmaximum des CT-Übergangs des Komplexes **41@Anthracen** liegt bei $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$,^[149] das Absorptionsmaximum des Komplexes **41@Naphthalin** bei $\lambda_{\max} = 407 \text{ nm}$.^[150] Offenbar sind im Komplex **41@14d** sowohl zwischen TCNB (**41**) und den Anthracen-Seitenwänden von **14d** als auch zwischen **41** und der Naphthalin-“Spacer“-Einheit von **14d** CT-Wechselwirkungen vorhanden, deren CT-Absorptionsbanden sich überlagern, wodurch die beobachtete Asymmetrie der CT-Absorptionsbande von **41@14d** verursacht wird.

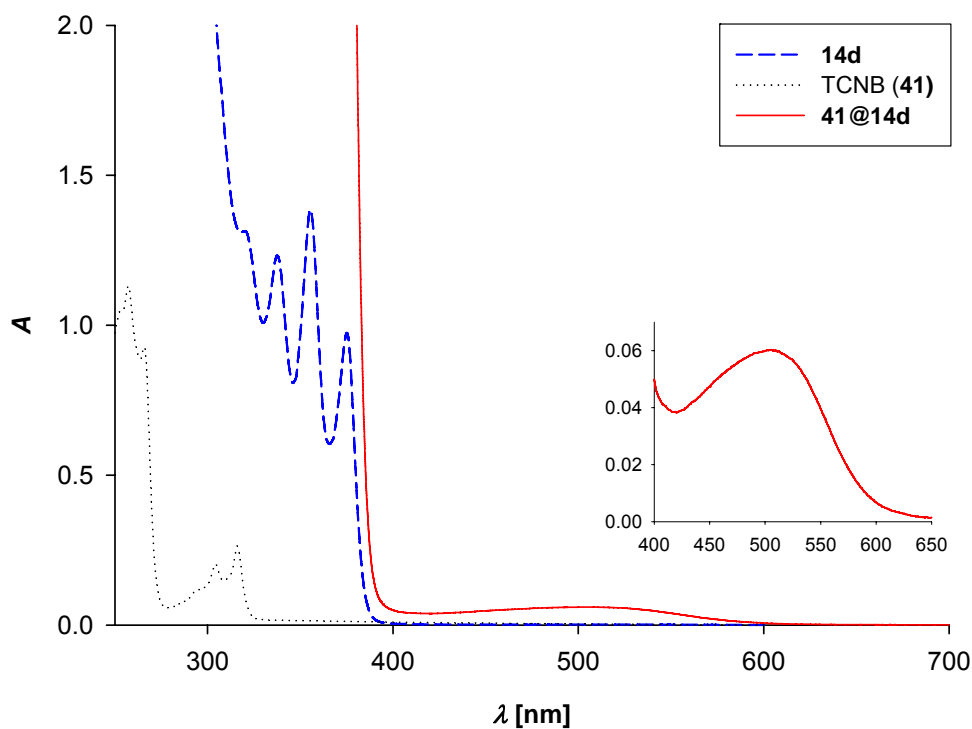


Abbildung 2.51: UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **14d** ($[\mathbf{14d}] = 1.09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), von TCNB (**41**) ($[\mathbf{41}] = 8.40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und einer Mischung ($[\mathbf{14d}] = 5.07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\mathbf{41}] = 4.88 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in CHCl_3 bei 25 °C.

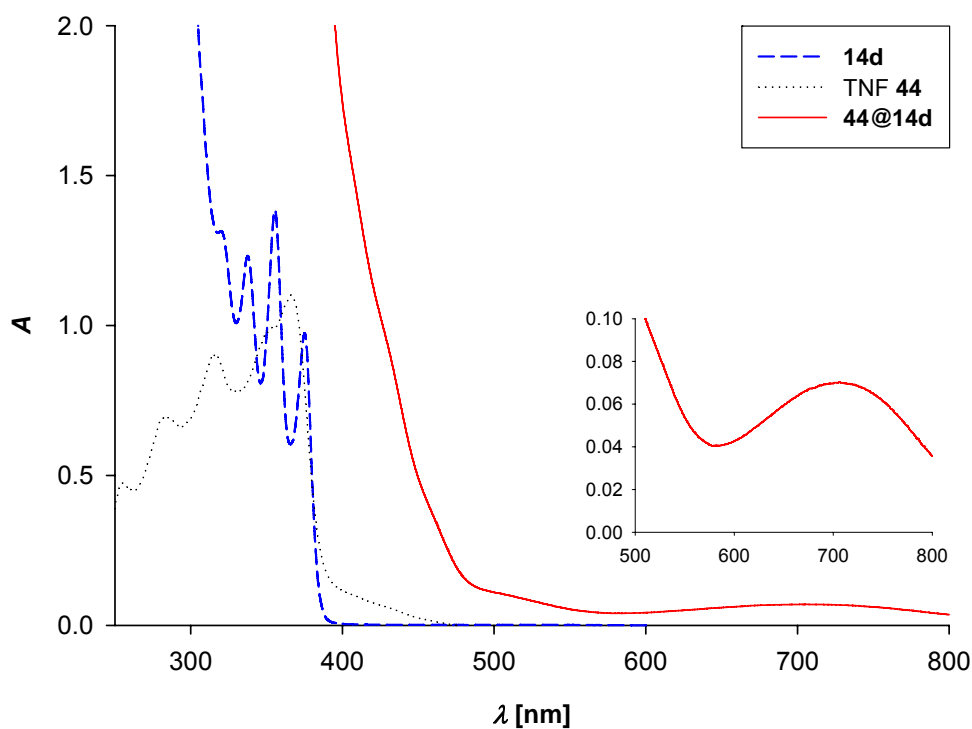


Abbildung 2.52: UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **14d** ($[\mathbf{14d}] = 1.09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), von TNF (**44**) ($[\mathbf{44}] = 7.57 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und einer Mischung ($[\mathbf{14d}] = 1.03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\mathbf{44}] = 1.02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in CHCl_3 bei 25 °C.

2.4 Wasserlösliche molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit

2.4.1 Synthese der wasserlöslichen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit

Aufgrund des lipophilen Charakters der Anthracenklammern **13b-d** ist das Studium ihrer supramolekularen Eigenschaften lediglich in organischen Lösungsmitteln, hauptsächlich in Chloroform, möglich. Um das Rezeptorverhalten der Anthracenklammern des Typs **13** auch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser untersuchen zu können, muss durch Einführen von hydrophilen Substituenten die Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln erreicht werden. Da die Wasserlöslichkeit der Naphthalinklammer **9f** unter Verwendung von Phosphonat-Substituenten erreicht werden konnte^[81] und **9f** in polaren Lösungsmitteln selektiv *N*-Alkylpyridiniumsalze komplexiert,^[78] wurden die *bis*-phosphonat-substituierten Anthracenklammern **13f** und **13g** synthetisiert.

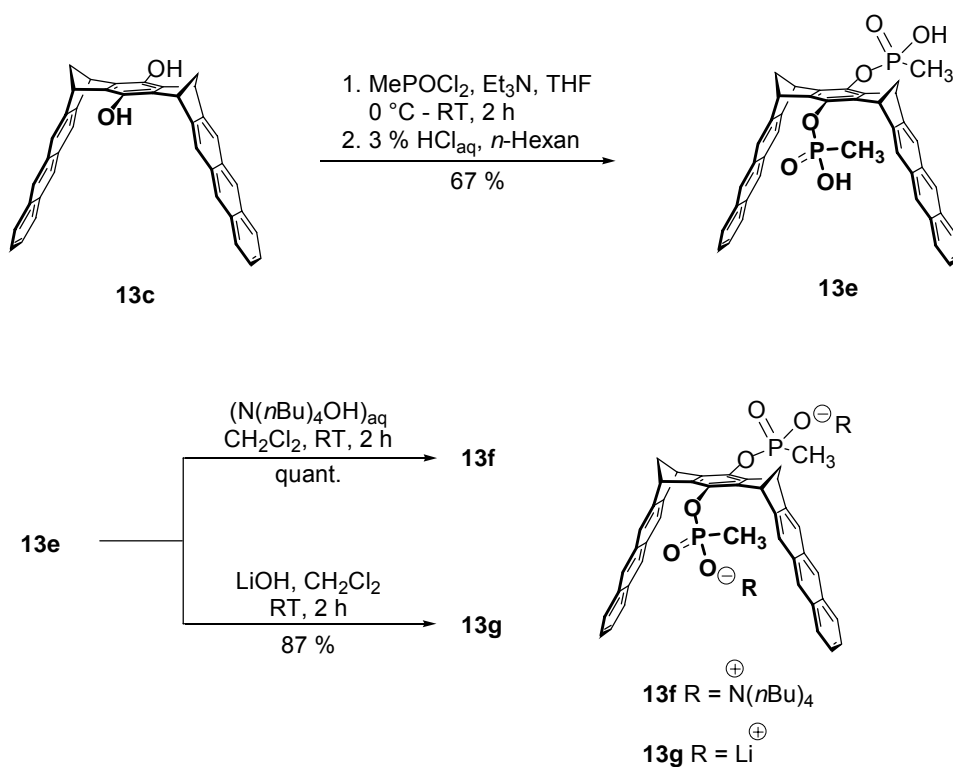


Abbildung 2.53: Synthese der wasserlöslichen phosphonat-substituierten Anthracenklammern **13f** und **13g**.

Die Synthese der *bis*-phosphonat-substituierten Anthracenklammern **13f** und **13g** erfolgt ausgehend von der Hydrochinonklammer **13c** nach dem in Abbildung 2.53 gezeigten Reaktionsschema. Die Reaktion von **13c** mit zwei Moläquivalenten Methylphosphonsäuredichlorid liefert nach wässriger Aufarbeitung die freie Phosphonsäure **13e**, die durch Zugabe einer äquimolaren Stoffmenge an Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid bzw. Lithiumhydroxid in die Salze **13f** und **13g** überführt wird. Im Fall des Tetra-*n*-butylammonium-Salzes **13f** lässt sich die Stöchiometrie zwischen Rezeptor und den Gegenionen ^1H -NMR-spektroskopisch überprüfen und gegebenenfalls durch Zugabe einer entsprechenden Menge **13e** bzw. Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid korrigieren, sollte eine der Komponenten im Überschuss vorliegen. Um das korrekte Stoffmengenverhältnis zwischen Rezeptor und Gegenion im Salz **13g** zu gewährleisten, wird die Phosphonsäureklammer **13e** in Dichlormethan suspendiert und mit einem geringen molaren Unterschuss an methanolischer Lithiumhydroxidlösung versetzt. Da nur das Salz **13g** in dem Dichlormethan/Methanol-Gemisch löslich ist, kann die überschüssige Säure durch Filtration entfernt werden.

2.4.2 Supramolekulare Eigenschaften der wasserlöslichen Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit

Die *bis*-Phosphonsäureklammer **13e** ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Diethylether, THF sowie Methanol und auch in Wasser nahezu unlöslich. Eine zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung notwendige Stoffmenge konnte bisher lediglich in DMSO gelöst werden. Demgegenüber ist das *bis*-Tetra-*n*-butylammoniumsalz der Phosphonat-Klammer **13f** in einem breiten Spektrum von Lösungsmitteln von Chloroform über DMSO bis hin zu Methanol und Wasser löslich, während sich das *bis*-Lithiumsalz **13g** nur in polaren Lösungsmitteln löst. Die wässrigen Lösungen von **13f** und **13g** reagieren neutral ($\text{pH} = 7.2$).

Bereits bei der Charakterisierung des *bis*-Tetra-*n*-butylammoniumsalzes **13f** fiel in den in CDCl_3 gemessenen ^1H -NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen der Tetra-*n*-butylammoniumkationen, sowie eine starke Verbreiterung der Signale der aromatischen Protonen des Rezeptors **13f** auf. Diese Beobachtungen deuten auf eine Komplexbildung zwischen den Tetra-*n*-butylammoniumkationen und der Klammer hin, die

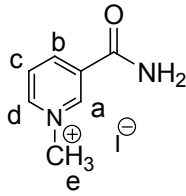
im ESI-Massenspektrum (positiver Ionen-Modus, MeOH) nachgewiesen werden konnte und auch bei der phosphonat-substituierten Naphthalinklammer **9f** in wässriger Lösung beobachtet wird.^[78] Orientierende Komplexierungsstudien an dem Rezeptor **13f** unter Verwendung von *N*-Methylnicotinamid (**64**) als Substrat in D₂O zeigten, dass eine Überlagerung der Komplexierungsvorgänge zwischen der Klammer **13f**, den Tetra-*n*-butylammoniumkationen und *N*-Methylnicotinamid (**64**) stattfindet. Dabei sind die Komplexierungs- und Dekomplexierungs-Vorgänge schon so langsam bezüglich der NMR-Zeitskala, dass die Rezeptor- und Substratsignale stark verbreitert sind. Eine quantitative Auswertung der ¹H-NMR-Titration war daher nicht möglich und alle nachfolgenden Komplexierungsstudien wurden mit dem *bis*-Lithiumsalz der Phosphonat-Klammer **13g** durchgeführt.

2.4.2.1 Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** in Methanol

Die Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** wurden gegenüber *N*-Methylnicotinamid (**64**) als Substrat durch eine ¹H-NMR-Verdünnungstitration (vgl. Kapitel 2.2.2.1) in Methanol-*d*₄ ermittelt. Eine Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** konnte dabei ausgeschlossen werden, da die ¹H-NMR-Spektren von **13g** im Bereich von $1.5 \cdot 10^{-3}$ M bis $3.0 \cdot 10^{-5}$ M keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit zeigten. Die experimentellen ¹H-NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.3 angegeben. In Tabelle 2.13 sind die ermittelte Assoziationskonstante K_a , die Gibbs-Assoziationsenthalpie ΔG und die Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ im Vergleich mit den Daten der Naphthalinklammer **9f** zusammengefasst.

Der Vergleich der Assoziationskonstanten der Klammern **13g** und **9f** zeigt, dass die Komplexstabilitäten der *N*-Methylnicotinamid-Komplexe **64@13g** und **64@9f** unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen und Messtemperaturen in derselben Größenordnung liegen. Offenbar hat die gegenüber der Naphthalinklammer **9f** vergrößerte van-der-Waals-Kontaktfläche der Anthracenklammer **13g** nur einen untergeordneten Einfluss auf die Stabilität des Komplexes **64@13g** in Methanol. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in den Komplexen **64@13g** und **64@9f**, neben den π - π -, Kation- π - und solvophoben Wechselwirkungen die Salzbrücken zwischen den Phosphonatgruppen der Rezeptoren **13g**, **9f** und *N*-Methylnicotinamid (**64**) einen erheblichen Beitrag zur Komplexstabilität liefern.^[22, 78]

Tabelle 2.13: Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] der Komplexe **64**@**13g** und **64**@**9f** in CD_3OD bei ^{a)} 25 °C und ^{b)} 20 °C.

<div style="text-align: center;">  <p>NMNA 64</p> </div>					
Rezeptor 13g ^{a)}			Rezeptor 9f ^{b)} [78]		
K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$
10400 ± 1400	−5.48	1.74 (H _a)	17300 ± 2000	−5.68	1.16 (H _a)
		2.22 (H _b)			2.16 (H _b)
		2.38 (H _c)			2.16 (H _c)
		1.58 (H _d)			1.28 (H _d)
		1.61 (H _e)			0.93 (H _e)

2.4.2.2 Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** in Wasser

Beim Studium der Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** in Wasser zeigte sich, dass sich das in D_2O aufgenommene 1H -NMR-Spektrum von **13g** deutlich von dem in Methanol- d_4 aufgenommenen 1H -NMR-Spektrum unterscheidet (Abbildung 2.54). Die Signale der aromatischen Protonen zeigen in D_2O eine signifikante Hochfeldverschiebung und eine substantielle Linienverbreiterung. Dabei sind die Signale der zentralen Protonen der Anthracen-Seitenwände (5-H, 11-H, 16-H, 22-H) mit einer Änderung der chemischen Verschiebung um $\Delta\delta_{\text{obs}} = 2.37$ ppm am stärksten verschoben. Die Signale der übrigen Protonen sind nicht signifikant verbreitert und die Signale der Methylgruppen der Phosphonat-Substituenten zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung.

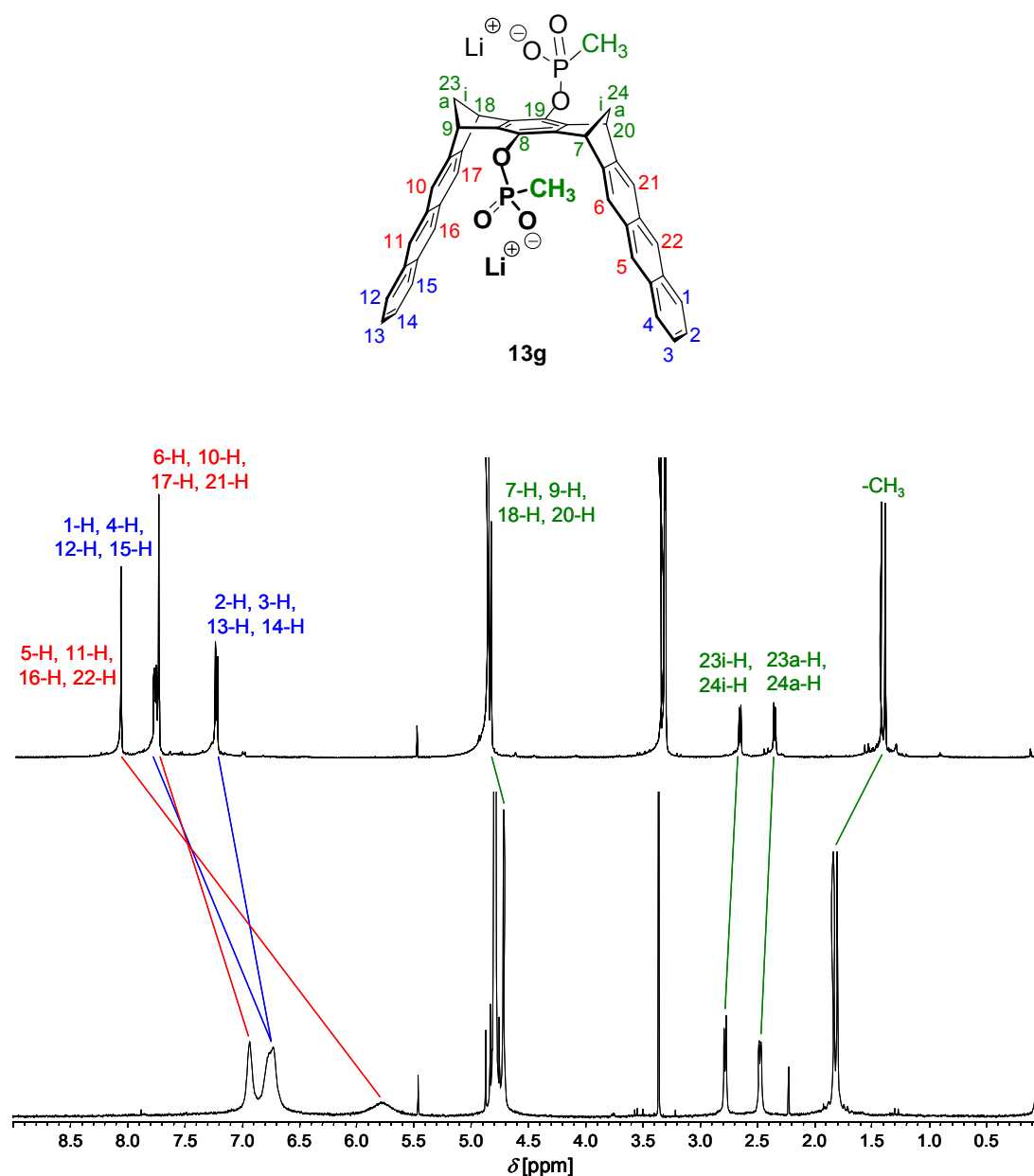
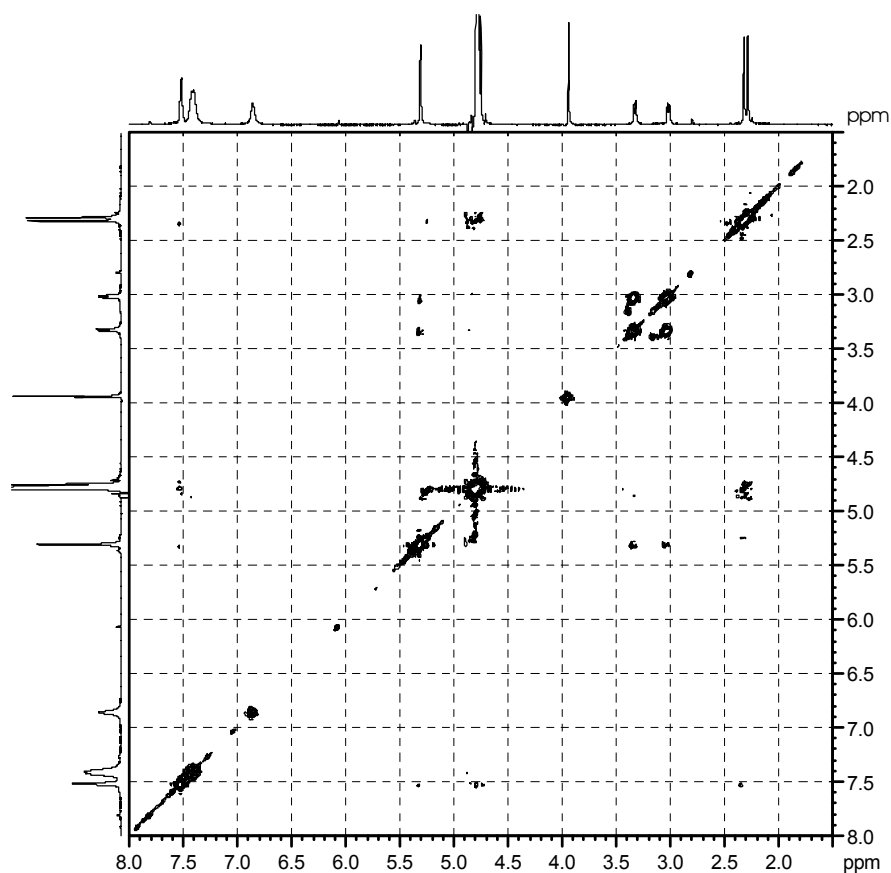


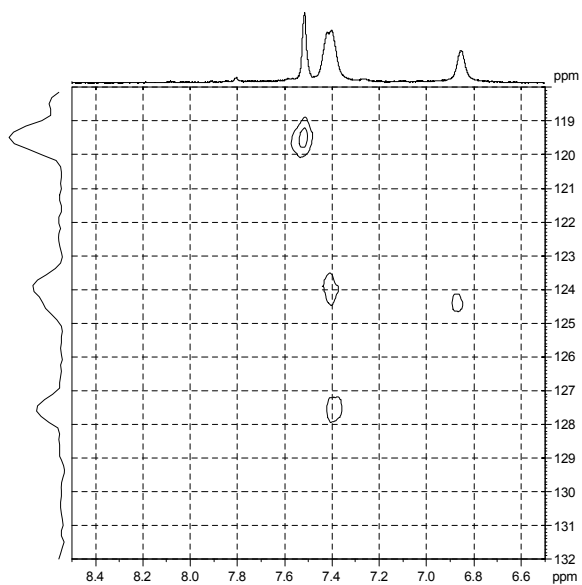
Abbildung 2.54: ^1H -NMR-Spektren von **13g** in Methanol- d_4 (oben) und D_2O (unten) bei 25 °C. Die Signale bei 3.29 ppm und 5.40 ppm entsprechen synthesebedingten Spuren von Methanol und Dichlormethan.

Die oben getroffene Zuordnung der Protonensignale erfolgte durch Anwendung von 2D-NMR-Experimenten. In Methanol- d_4 konnten die Protonen zweifelsfrei mit Hilfe von $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMQC- und HMBC-Spektren unter Berücksichtigung der Signalmultiplizitäten zugeordnet werden. In D_2O wurden jedoch bei Raumtemperatur aufgrund der großen Linienbreite der aromatischen Protonensignale keine Korrelationssignale im Aromatenbereich der $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMQC- und HMBC-Spektren beobachtet. Um die Linienbreite der aromatischen Protonen zu reduzieren wurden daher 2D-Korrelationsspektren bei 85 °C aufgenommen. Das $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum (Abbildung 2.55) zeigte bei dieser Temperatur Korrelationssignale, im $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC-Spektrum konnten jedoch weiterhin (bei akzeptabler Messdauer) keine Korrelationssignale beobachtet werden. Da die Signale der aromatischen Protonen der Klammer **13g** im eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum in D_2O jedoch keine Signalmultiplizitäten zeigen, reicht zur zweifelsfreien Zuordnung das $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum alleine nicht aus. Daher wurde bei 85 °C zusätzlich ein $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2.55). Dass in diesem keine Korrelationssignale im Aromatenbereich beobachtet werden deutet darauf hin, dass die Protonen 1-H, 4-H, 12-H, 15-H und 2-H, 3-H, 13-H, 14-H in D_2O zufällig die gleiche chemische Verschiebung δ besitzen und deswegen die J-Kopplung nicht beobachtet werden kann. Diese Annahme wird durch das $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum bestätigt. Da sich zudem die ^{13}C -Verschiebungen der Klammer **13g** in Methanol- d_4 und D_2O nur geringfügig unterscheiden, konnten die übrigen Protonen 5-H, 11-H, 16-H, 22-H und 6-H, 10-H, 17-H, 21-H durch den Vergleich der in Methanol- d_4 und D_2O gemessenen $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMQC-Spektren zugeordnet werden.

a)



b)



c)

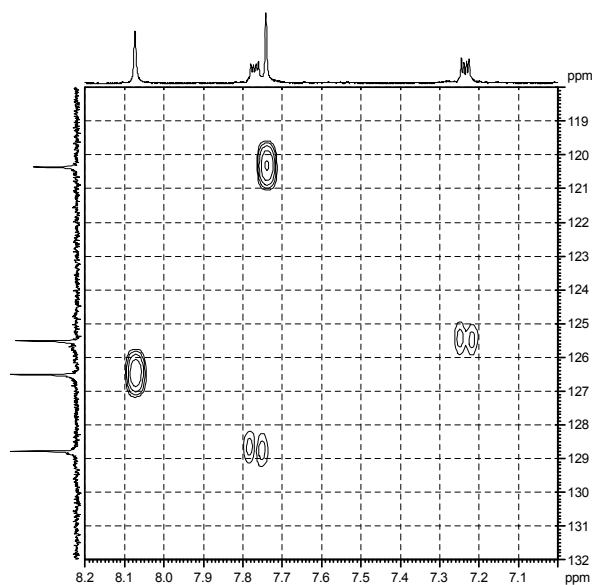


Abbildung 2.55: 2D-NMR-Spektren der Klammer **13g**. a) ^1H , ^1H -COSY-Spektrum in D_2O bei $85\text{ }^\circ\text{C}$, b) Ausschnitt aus dem ^{13}C , ^1H -HMQC-Spektrum in D_2O bei $85\text{ }^\circ\text{C}$, c) Ausschnitt aus dem ^{13}C , ^1H -HMQC-Spektrum in Methanol- d_3 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Beobachtung, dass sich die in Methanol- d_4 und D_2O aufgenommenen 1H -NMR-Spektren auf die oben beschriebene Weise unterscheiden, deutet auf eine Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** in Wasser hin. Eine daraufhin durchgeführte Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*/ H_2O , 5000 Strukturen)^[114, 115] lieferte das in Abbildung 2.56 gezeigte Dimer als Minimumstruktur.

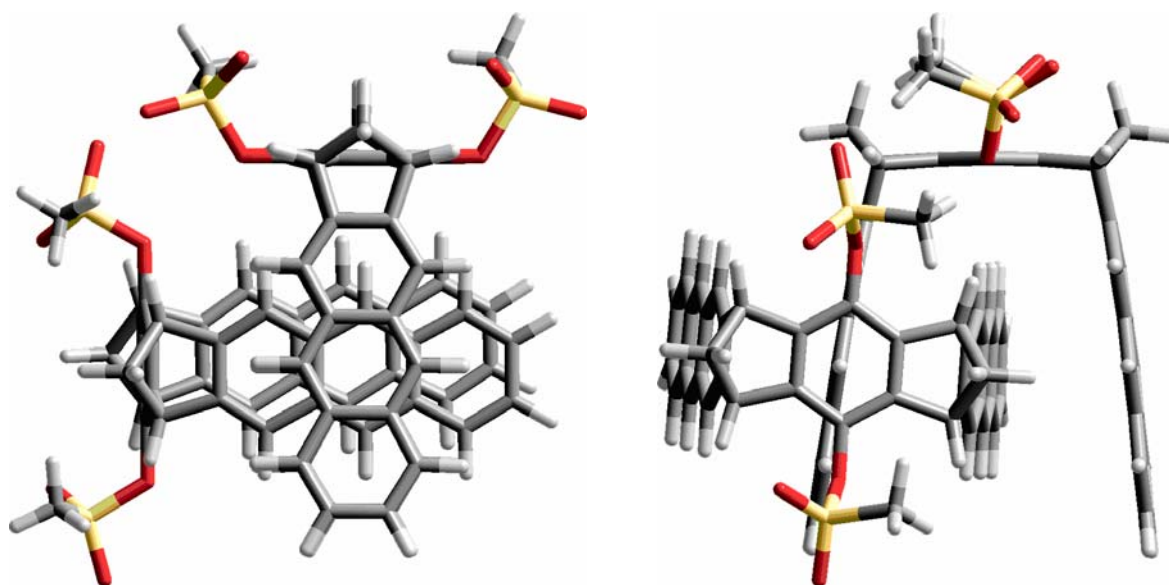
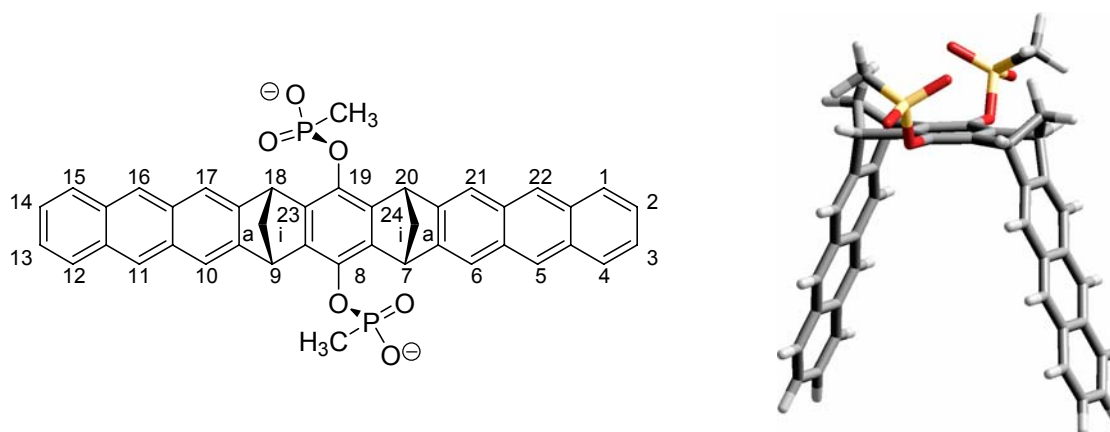


Abbildung 2.56: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*/ H_2O , 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelte Minimumstruktur des Dimers [**13g**]₂. Links Front-; rechts Seitenansicht.

Im Rahmen einer Kooperation wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ochsenfeld an der Universität Tübingen die chemischen 1H -NMR Verschiebungen der monomeren Anthracenklammer **13g** sowie des Dimers [**13g**]₂ unter Verwendung quantenchemischer Methoden berechnet. Dazu wurden die aus einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche erhaltenen Minimumstrukturen als Startgeometrien für die quantenchemischen Rechnungen verwendet. In den Tabellen 2.14 und 2.15 sind die experimentellen und die berechneten chemischen Verschiebungen zusammengefasst.

Tabelle 2.14: Mit quantenchemischen Methoden berechnete und experimentelle ^1H -NMR-Verschiebungen δ [ppm] der Protonen der *bis*-phosphonat-substituierten Anthracenklammer **13g**. Die Startgeometrie wurde mit einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*/H₂O, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelt.

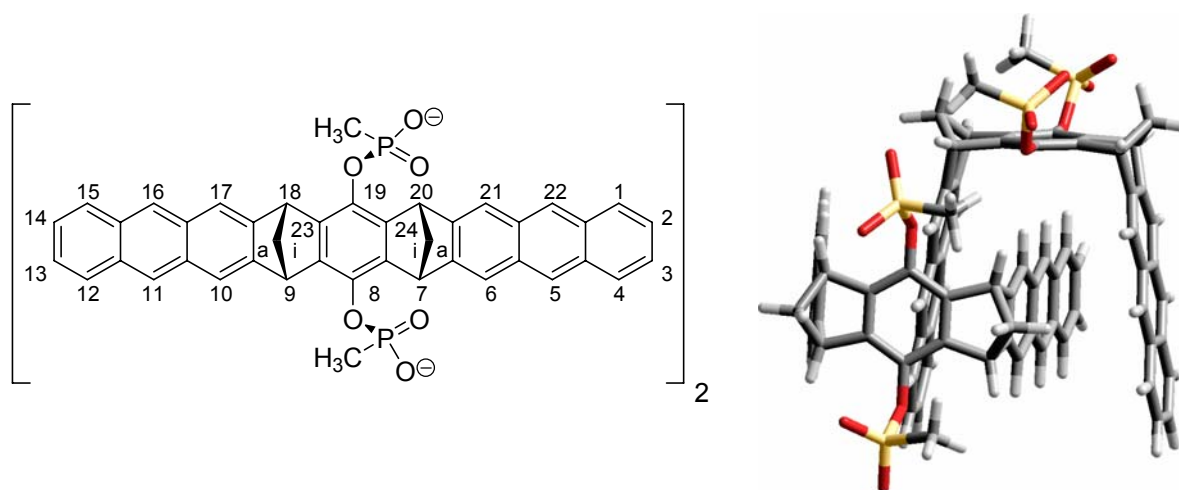


13g ($E_{\text{Amber}^*} = -45.5$ kcal/mol)

Proton	GIAO-HF/SVP*	GIAO-HF/TZP*	Exp. (CD ₃ OD)
-CH ₃	0.7 - 1.0	0.7 - 1.1	1.4
23a-H, 24a-H	1.6, 1.7	1.8	2.3
23i-H, 24i-H	2.7	2.8	2.6
9-H, 18-H, 7-H, 20-H	4.4, 5.5, 5.5, 4.4	4.5, 5.7, 5.6, 4.5	4.8
13-H, 14-H, 3-H, 2-H	6.7	6.9	7.2
10-H, 17-H, 6-H, 21-H	7.7, 7.8, 7.8, 7.7	7.9, 8.0, 8.0, 7.8	7.7
12-H, 15-H, 4-H, 1-H	7.7	7.9	7.8
11-H, 16-H, 5-H, 22-H	8.0, 8.1, 8.1, 8.0	8.3	8.1

* Die unterschiedlich berechneten chemischen Verschiebungen δ der chemisch äquivalenten Protonen resultieren aus der asymmetrischen Position der Phosphonat-Substituenten in der verwendeten Startgeometrie. Da in Lösung die Rotationsfreiheitsgrade der Phosphonat-Substituenten nicht eingeschränkt sind, wird im experimentellen ^1H -NMR-Spektrum für jede Protonengruppe nur ein Signal beobachtet.

Tabelle 2.15: Mit quantenchemischen Methoden berechnete und experimentelle ^1H -NMR-Verschiebungen δ [ppm] der Protonen des Dimers $[\mathbf{13g}]_2$. Die Startgeometrie wurde mit einer Monte-Carlo-Konformerensuche (MacroModel 6.5, Amber*/ H_2O , 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelt.



$[\mathbf{13g}]_2$ ($E_{\text{Amber}^*} = -116.8$ kcal/mol)

Proton	GIAO-HF/SVP	GIAO-HF/TZP	Exp. (D_2O)
$-\text{CH}_3$	0.5 - 2.9	0.5 - 3.0	1.8
23a-H, 24a-H	1.6, 1.9	1.7, 2.1	2.5
23i-H, 24i-H	3.1, 2.4	3.3, 2.4	2.8
9-H, 18-H, 7-H, 20-H	5.2, 5.3, 4.1, 5.3	5.3, 5.4, 4.3, 5.5	4.7
13-H, 14-H, 3-H, 2-H	6.1, 6.2, 6.2, 6.7	6.3, 6.4, 6.4, 7.0	6.8
10-H, 17-H, 6-H, 21-H	6.8, 7.2, 5.9, 6.8	7.0, 7.4, 6.0, 6.9	6.9
12-H, 15-H, 4-H, 1-H	6.6, 6.9, 5.9, 7.3	6.8, 7.1, 6.1, 7.4	6.8
11-H, 16-H, 5-H, 22-H	5.8, 6.4, 4.4, 2.5	6.0, 6.6, 4.5, 2.6	5.8

Die Analyse dieser Daten zeigt, dass die in Methanol- d_4 gemessenen chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen sehr gut mit den für die monomere Anthracenklammer **13g** berechneten Werten übereinstimmen. Demgegenüber stimmen die in D_2O gemessenen chemischen ^1H -NMR-Verschiebungen sehr gut mit den für das Dimer $[\text{13g}]_2$ berechneten Daten überein. Insbesondere die starke Hochfeldverschiebung der zentralen Protonen der Anthracen-Seitenwände (5-H, 11-H, 16-H, 22-H), die offenbar eine Folge der Ausrichtung dieser Protonen auf die zentralen-“Benzol“-Spacer-Einheiten im Dimer ist, wird durch die quantenchemischen Rechnungen sehr gut wiedergegeben. Da für die in der berechneten Dimeren-Struktur nicht äquivalenten Aren-Protonen im experimentellen ^1H -NMR-Spektrum von **13g** in D_2O jeweils nur ein Signal beobachtet wird, muss davon ausgegangen werden, dass die Spaltung und Bildung der Dimeren schnell bezüglich der NMR-Zeitskala erfolgt, so dass die Signale der im Dimer nichtäquivalenten Protonen eine Äquilibration erfahren. Die spezifische Verbreiterung der Signale der Anthracen-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von **13g** in D_2O sind ein starker Hinweis auf einen derartigen dynamischen Austauschprozess. Die Ergebnisse der Experimente und Rechnungen stehen daher im Einklang mit der Annahme, dass in Methanol keine signifikante Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** vorliegt, während in Wasser Eigenassoziation in Form einer Dimerisierung stattfindet. Als nächstes sollte die Eigenassoziationskonstante K_a der Anthracenklammer **13g** in Wasser durch eine ^1H -NMR-Verdünnungstitration bestimmt werden. Da die chemischen Verschiebungen der vollständig dissoziierten Anthracenklammer **13g** in Wasser nicht bekannt sind, müssen zur Berechnung der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{\text{obs}}$ die chemischen Verschiebungen von **13g** aus Methanol herangezogen werden. Um den daraus resultierenden Fehler möglichst klein zu halten, wurde zur Auswertung der ^1H -NMR-Titration das Signal der zentralen Protonen der Anthracen-Seitenwände (5-H, 11-H, 16-H, 22-H) verwendet, da diese Protonen die stärkste Hochfeldverschiebung aufweisen.

Es stellte sich jedoch heraus, dass bei Raumtemperatur bedingt durch die breiten ^1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen der Anthracenklammer **13g** die Detektion der Signale nur in einem Konzentrationsbereich möglich ist, in dem noch keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Protonen von **13g** zu beobachten ist. Die bei Raumtemperatur direkt aus der ^1H -NMR-Titration ermittelte Eigenassoziationskonstante K_a ist daher stark fehlerbehaftet. Daher wurden weitere ^1H -NMR-Titrations bei höheren Temperaturen durchgeführt und die so erhaltenen Eigenassoziationskonstanten K_a über die van't Hoffsche Reaktionsisotherme (Gleichung (20)) auf Raumtemperatur extrapoliert.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \qquad R = 1.978 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (20)$$

Diese Vorgehensweise hat gleichzeitig den Vorteil, dass neben der Gibbs-Assoziationsenthalpie ΔG auch die Assoziationsenthalpie ΔH und die Assoziationsentropie ΔS erhalten werden. Die experimentellen ^1H -NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.3 angegeben. Abbildung 2.57 zeigt exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren der bei 65 °C durchgeführten ^1H -NMR-Titration sowie die daraus erhaltene Titrationskurve. In Tabelle 2.16 sind die Ergebnisse der ^1H -NMR-Titrationsen zusammengefasst.

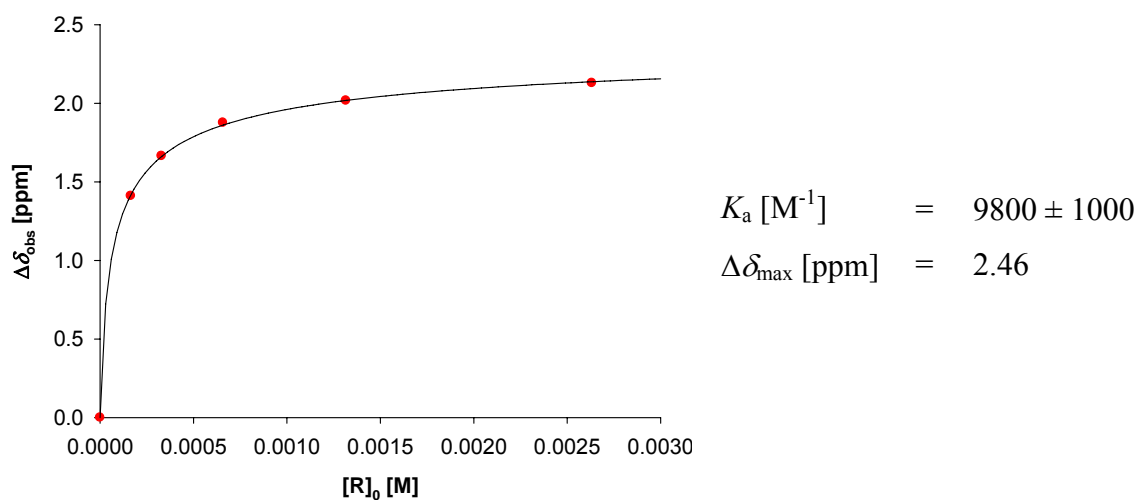
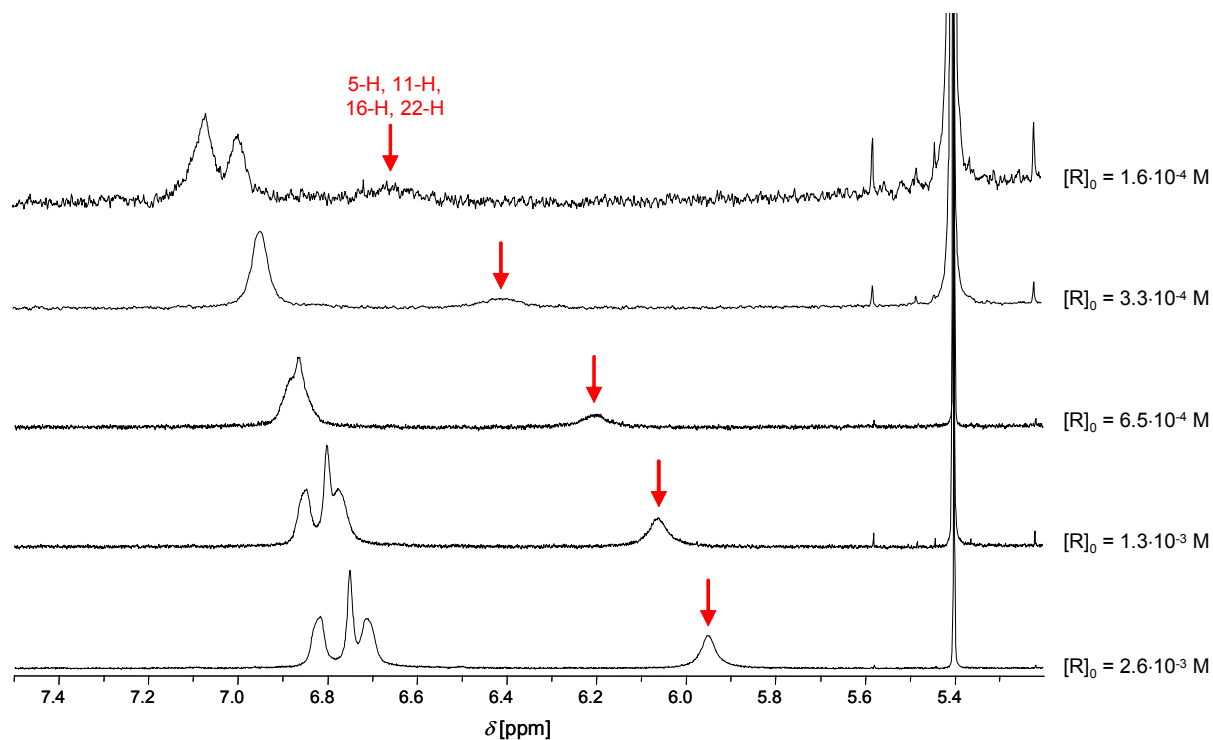


Abbildung 2.57: ^1H -NMR-Spektren (oben) und Titrationskurve (unten) der Verdünnungstitration von **13g** bei 65 °C. Die Konzentration des Rezeptors wurde in jedem Verdünnungsschritt jeweils um die Hälfte erniedrigt. Dichlormethan ($\delta = 5.4$ ppm) wurde als interner Standard verwendet.

Tabelle 2.16: Eigenassoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und komplex-induzierte 1H -NMR-Sättigungsverschiebungen der Rezeptorprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] von **13g** in D_2O bei den angegebenen Temperaturen.

T	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$ (5-H, 11-H, 16-H, 22-H)
25	$195000 \pm 41000^*$	-7.21^*	2.44^*
50	27000 ± 2500	-6.55	2.45
65	9800 ± 1000	-6.17	2.46
80	4200 ± 400	-5.85	2.44
95	1950 ± 200	-5.54	2.34

^{*)} Diese Werte sind stark fehlerbehaftet, da die Parameteranpassung zur Ermittlung der Eigenassoziationskonstante K_a hier nur mit drei Messpunkten durchgeführt werden konnte.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln K_a$ und T^{-1} , so dass hier offensichtlich $\Delta C_p = 0$ ist und die Auswertung der Daten mit Hilfe der "einfachen" van't Hoffschen Reaktionsisotherme (Abbildung 2.58) möglich ist. Die in Tabelle 2.16 aufgeführte Temperaturabhängigkeit der K_a -Werte liefert die in Tabelle 2.17 zusammengefassten Werte für die Assoziationsenthalpie ΔH und die Assoziationsentropie ΔS . Daraus kann über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (21) ΔG bei Raumtemperatur berechnet werden. Die Eigenassoziationskonstante K_a bei Raumtemperatur ist durch Extrapolation der van't Hoffschen Reaktionsisotherme auf 25 °C zugänglich.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (21)$$

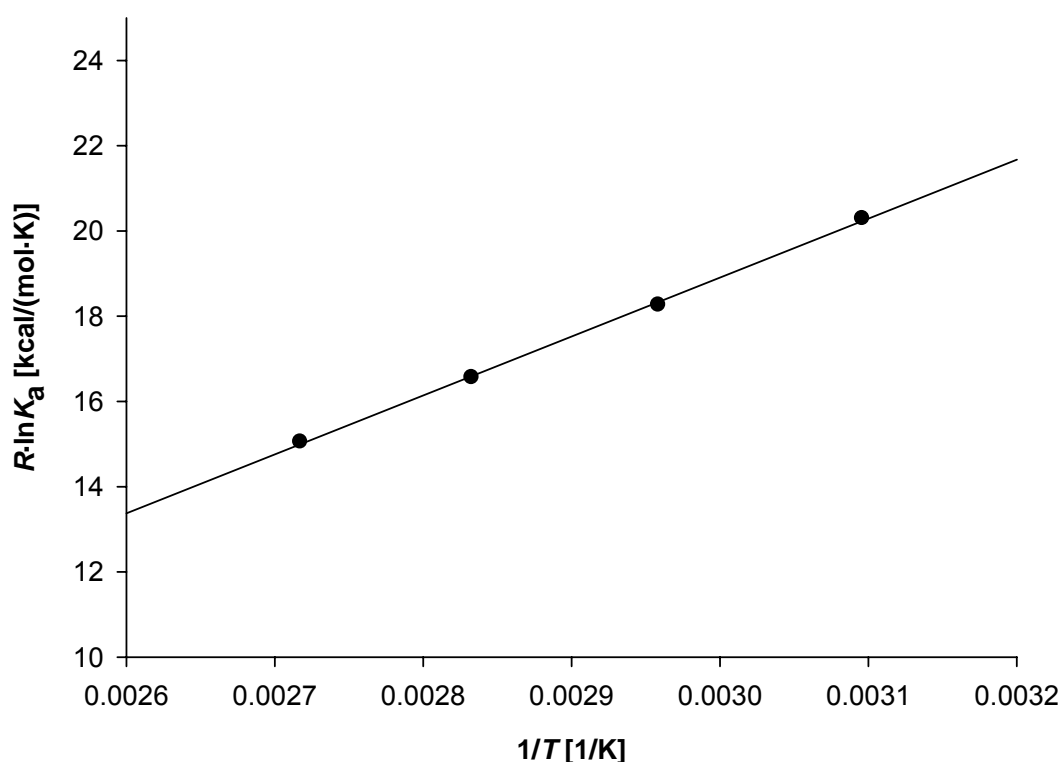


Abbildung 2.58: Van't Hoffsche Reaktionsisotherme für die Eigenassoziation von **13g**. Die lineare Regression ergibt: $R \cdot \ln K_a = 13829.44732 \text{ cal/mol} \cdot 1/T [1/K] - 22.58114 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $r^2 = 0.999$.

Tabelle 2.17: Aus der Auswertung der van't Hoffsche Reaktionsisotherme erhaltene thermodynamische Daten der Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** in D_2O bei 25 °C.

ΔH [kcal·mol ⁻¹]	ΔS [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	ΔG [kcal·mol ⁻¹]	K_a [M ⁻¹]
-13.8 ± 0.9	-22.6 ± 2.6	-7.1 ± 1.7	160000

Der Vergleich der aus der van't Hoffschen Reaktionsisotherme auf Raumtemperatur extrapolierten Eigenassoziationskonstante von $K_a = 160000 \text{ M}^{-1}$ mit der bei Raumtemperatur direkt aus der $^1\text{H-NMR}$ -Titration ermittelten Eigenassoziationskonstanten von $K_a = 195000 \text{ M}^{-1}$ zeigt, dass sie im Rahmen ihrer Fehlerbreiten sehr gut miteinander übereinstimmen. Die erhaltenen thermodynamischen Daten zeigen, dass die Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** in Wasser stark enthalpiegesteuert unter teilweiser Enthalpie-Entropie-Kompensation verläuft. Dies deutet zusammen mit der Beobachtung, dass in

Methanol keine Eigenassoziation stattfindet, auf einen erheblichen Beitrag nichtklassischer hydrophober Wechselwirkungen hin.^[22]

Nachdem das Eigenassoziationsverhalten der Anthracenklammer **13g** untersucht wurde, sollte das Rezeptorverhalten von **13g** gegenüber *N*-Methylnicotinamid (**64**) in Wasser untersucht werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von Rezeptor und Substrat bei Raumtemperatur in D₂O sind die Signale der aromatischen Protonen von NMNA (**64**) so stark verbreitert, dass sie nicht mehr detektiert werden (Abbildung 2.59). Lediglich das Signal der Methylgruppe von **64**, das eine starke Hochfeldverschiebung zeigt ($\Delta\delta_{\text{obs}} = 0.95$ ppm), kann eindeutig zugeordnet werden. Gleichzeitig sind die aromatischen Signale des Rezeptors **13g** im Vergleich zum ¹H-NMR-Spektrum des Rezeptors in Abwesenheit von **64** stark tieffeldverschoben. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass *N*-Methylnicotinamid (**64**) in der Kavität der Anthracenklammer **13g** gebunden wird. Dabei findet offenbar eine Dissoziation der Dimeren statt, so dass die Signale der aromatischen Protonen von **13g** in Richtung der "freien" Anthracenklammer **13g** verschoben werden. Die starke Verbreiterung der Gastsignale ist ein Hinweis darauf, dass die Assoziations-Dissoziations-Prozesse dabei langsam bezüglich der NMR-Zeitskala verlaufen.

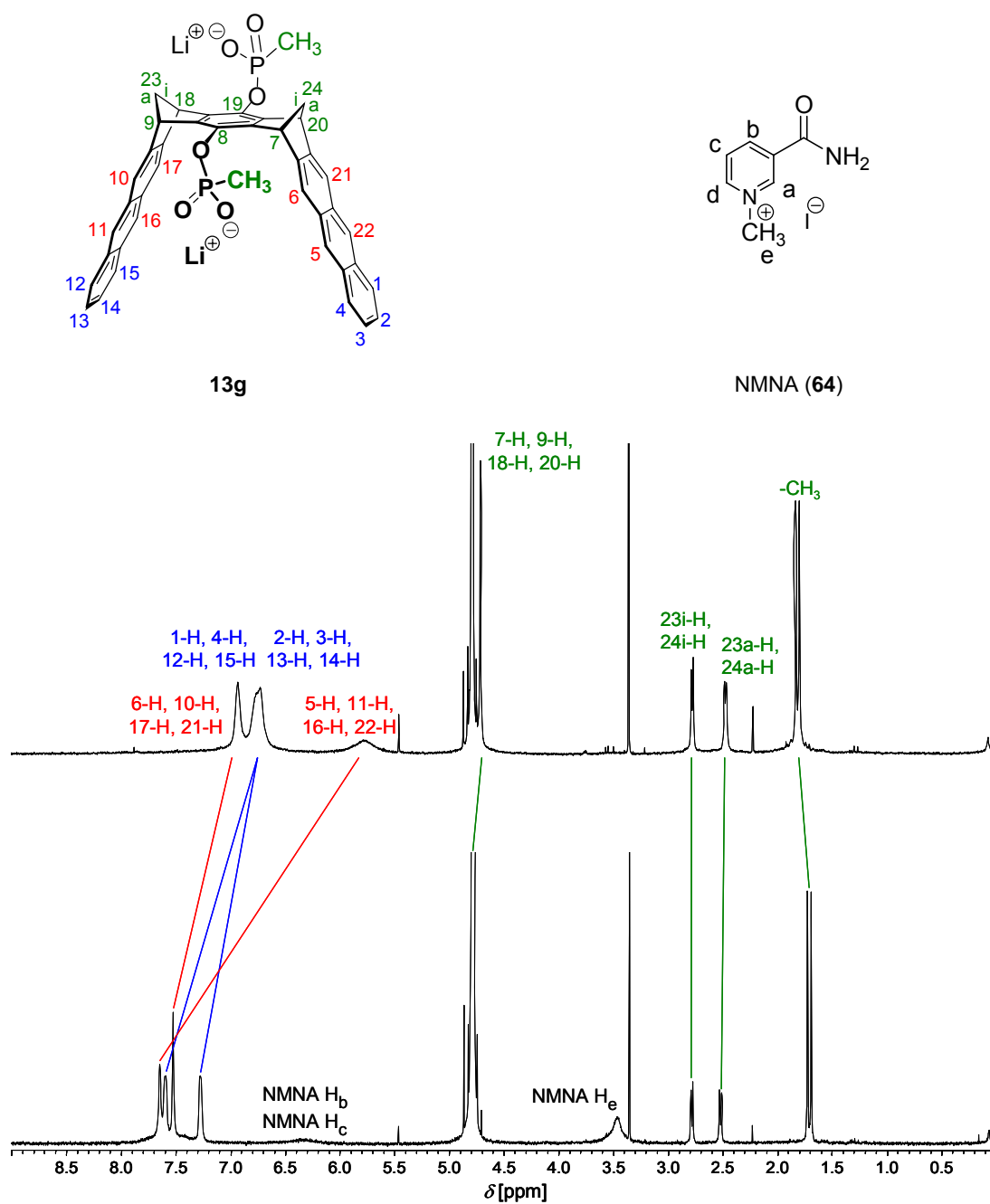


Abbildung 2.59: ^1H -NMR-Spektren von **13g** in D_2O (oben) und einer äquimolaren Mischung von **13g** und **64** in D_2O (unten) bei 25 °C. Die Signale bei 3.29 ppm und 5.40 ppm entsprechen synthesebedingten Spuren von Methanol und Dichlormethan.

Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a von *N*-Methylnicotinamid (**64**) in der Kavität der Anthracenklammer **13g** in Wasser wurde eine ^1H -NMR-Verdünnungstitration in D_2O durchgeführt (vgl. Kapitel 2.2.2.1). Da bei Raumtemperatur nur das Signal der Methylgruppe von **64** detektierbar war, wurde die Titration bei höheren Temperaturen wiederholt. Aufgrund der bei höheren Temperaturen schnelleren Assoziations-Dissoziations-Prozesse (und damit schärferen NMR-Signale) ist es hier möglich, auch die Signale der übrigen Protonen von *N*-Methylnicotinamid (**64**) zu verfolgen. Da jedoch das Signal der Methylprotonen (H_e) aufgrund seiner geringeren Linienbreite am genauesten verfolgt werden konnte, wurde es bei allen Temperaturen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a herangezogen. Die Sättigungsverschiebungen der übrigen Protonensorten wurden dann aus der erhaltenen Sättigungsverschiebung der Methylprotonen (H_e) nach Gleichung (13) berechnet. Zusätzlich können durch die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten K_a über die van't Hoffsche Reaktionsisotherme wiederum die Assoziationsenthalpie ΔH und die Assoziationsentropie ΔS der Komplexbildung von **64@13g** erhalten werden. Die experimentellen ^1H -NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.3 angegeben. Abbildung 2.60 zeigt exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren der bei 85 °C durchgeführten ^1H -NMR-Titration sowie die daraus erhaltene Titrationskurve. In Tabelle 2.18 sind die Ergebnisse der ^1H -NMR-Titrationsen zusammengefasst.

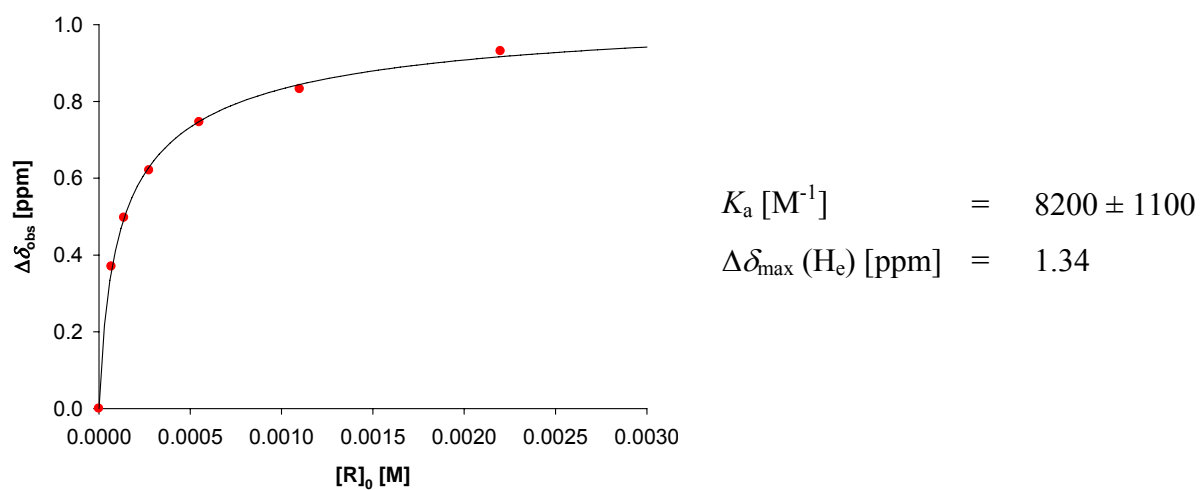
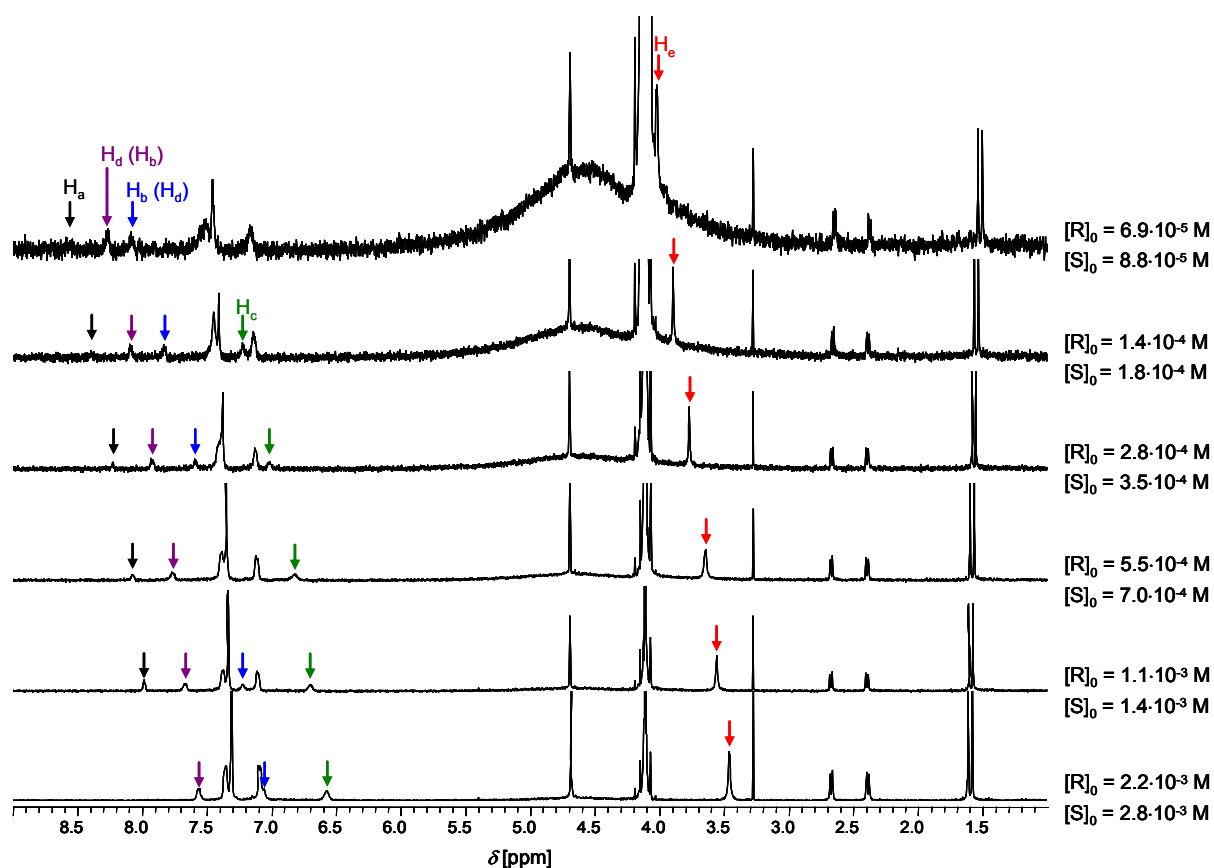


Abbildung 2.60: ^1H -NMR-Spektren (oben) und Titrationskurve (unten) der Verdünnungstitration von **13g** mit NMNA (**64**) in D_2O bei 85°C . Die Konzentration von Rezeptor und Substrat wurde in jedem Verdünnungsschritt jeweils um die Hälfte erniedrigt. Dichlormethan ($\delta = 5.4$ ppm) wurde als interner Standard verwendet.

Tabelle 2.18: Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}], Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG [kcal/mol] und komplex-induzierte 1H -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] des Rezeptor-Substrat-Komplexes **64**@**13g** in D_2O bei den angegebenen Temperaturen [$^{\circ}C$].

T	K_a	ΔG	$\Delta\delta_{\max}$ NMNA (64)
25	$90000 \pm 17400^a)$	-6.75 ^{a)}	n. d. (H_a) n. d. (H_b) n. d. (H_c) n. d. (H_d) 1.34 (H_e)
45	35000 ± 6700	-6.61	2.01 (H_a) 3.03 (H_b) ^{b)} 2.43 (H_c) 2.13 (H_d) ^{b)} 1.39 (H_e)
65	17000 ± 4600	-6.54	1.90 (H_a) 2.75 (H_b) ^{b)} 2.33 (H_c) 1.95 (H_d) ^{b)} 1.36 (H_e)
85	8200 ± 1100	-6.41	1.84 (H_a) 2.53 (H_b) ^{b)} 2.26 (H_c) 1.89 (H_d) ^{b)} 1.34 (H_e)
95	6000 ± 1000	-6.36	1.75 (H_a) 2.33 (H_b) ^{b)} 2.14 (H_c) 1.78 (H_d) ^{b)} 1.28 (H_e)

^{a)} Diese Werte sind aufgrund des breiten Signals der Methylgruppe von **64** stark fehlerbehaftet; n. d. = nicht detektierbar; ^{b)} Die Zuordnung der Signale kann aufgrund der beträchtlichen Linienbreiten nicht durch C,H -COSY bestätigt werden. Die Zuordnung der Signale in D_2O erfolgte daher durch Vergleich mit der Zuordnung der Signale in CD_3OD .

Die lineare Regression der in Tabelle 2.18 aufgeführten Daten unter Verwendung der van't Hoffschen Reaktionsisotherme (Abbildung 2.61) liefert die in Tabelle 2.19 zusammengefassten thermodynamischen Daten für die Komplexbildung von *N*-Methylnicotinamid (**64**) mit der Anthracenklammer **13g**.

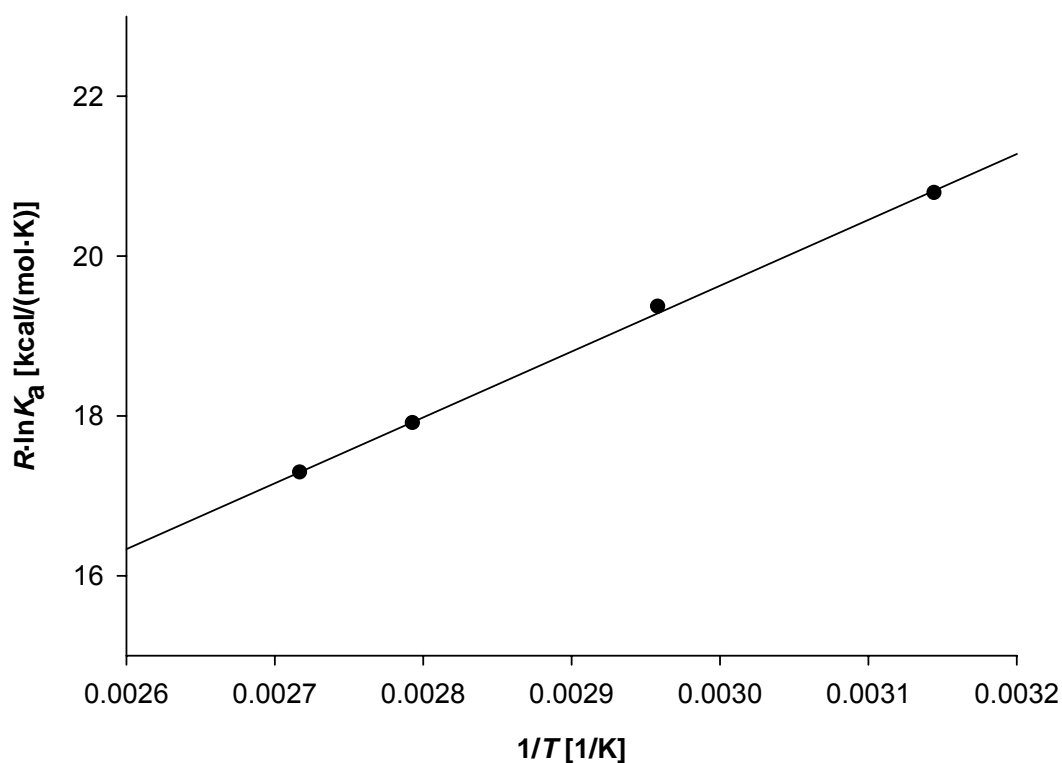


Abbildung 2.61: Van't Hoffsche Reaktionsisotherme für die Komplexbildung von **64@13g**. Die lineare Regression ergibt: $R \cdot \ln K_a = 8241.43735 \text{ cal/mol} \cdot 1/T [1/K] - 5.09477 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)}$; $r^2 = 0.999$.

Tabelle 2.19: Aus der Auswertung der van't Hoffsche Reaktionsisotherme erhaltene thermodynamische Daten der Komplexbildung von **64@13g** in D₂O bei 25 °C.

ΔH [kcal·mol ⁻¹]	ΔS [cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	ΔG [kcal·mol ⁻¹]	K_a [M ⁻¹]
-8.2 ± 0.6	-5.1 ± 1.7	-6.7 ± 1.1	85000

Die aus der van't Hoff'schen Reaktionsisotherme auf Raumtemperatur extrapolierte Assoziationskonstante von $K_a = 85000 \text{ M}^{-1}$ stimmt auch hier sehr gut mit der bei Raumtemperatur direkt aus der ^1H -NMR-Titration bestimmten Assoziationskonstante von $K_a = 90000 \text{ M}^{-1}$ überein. Die erhaltenen thermodynamischen Daten zeigen, dass die Komplexbildung von **64@13g**, analog zu der Eigenassoziation von **13g**, stark enthalpiegesteuert unter teilweiser Enthalpie-Entropie-Kompensation verläuft. Zusammen mit der Beobachtung, dass in Methanol ein sehr viel schwächerer Komplex gebildet wird ($K_a = 10400 \text{ M}^{-1}$), deutet dies darauf hin, dass bei der Bildung des Komplexes **64@13g** in Wasser der nichtklassische hydrophobe Effekt einen erheblichen Beitrag zur Gibbs-Assoziationsenthalpie ΔG liefert.^[22]

Da jetzt sowohl die Gibbs-Assoziationsenthalpien ΔG für die Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** als auch für die Komplexbildung von **64@13g** in Wasser bekannt sind, lässt sich das in Abbildung 2.62 dargestellte Gibbs-Enthalpiediagramm formulieren.

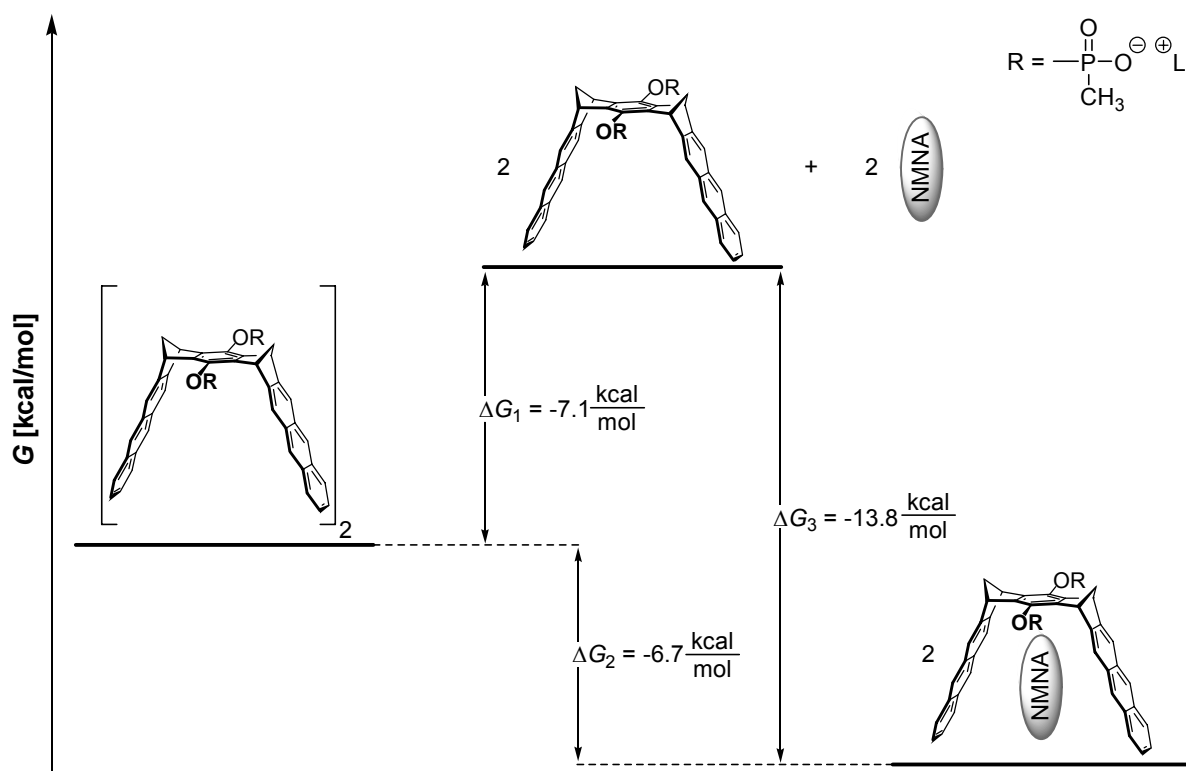


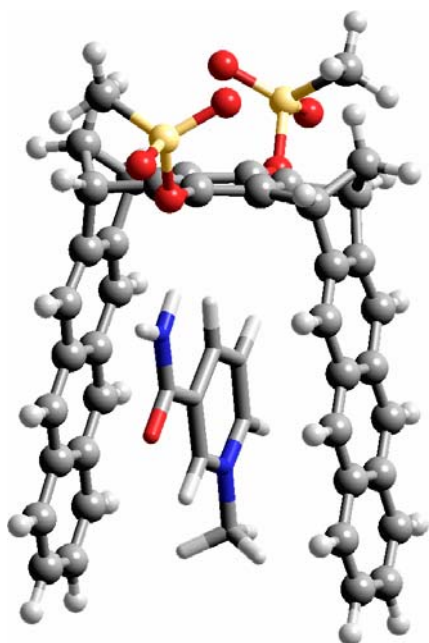
Abbildung 2.62: Gibbs-Enthalpiediagramm für das System **64@13g** in Wasser.

Aus der Gibbs-Assoziationsenthalpie ΔG_3 lässt sich nach Gleichung (9) die Assoziationskonstante K_a für die Komplexbildung zwischen der Anthracenklammer **13g** und *N*-Methylnicotinamid (**64**) berechnen, die ohne die Eigenassoziation von **13g** zu beobachten wäre. Sie besitzt einen Wert von $K_a = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$. Wird dieser Wert mit der Assoziationskonstanten K_a des Komplexes zwischen *N*-Methylnicotinamid (**64**) und der entsprechenden Naphthalinklammer **9g** ($K_a = 83000 \text{ M}^{-1}$)^[151] verglichen, ist festzustellen, dass die Anthracenklammer **13g** in Wasser einen um etwa fünf Größenordnungen stärkeren Komplex mit *N*-Methylnicotinamid bildet als **9g**. Dies ist offenbar im Wesentlichen auf die größere van-der-Waals-Kontaktfläche der Anthracen-Seitenwände von **13g** zurückzuführen, die vermutlich zu einer Verstärkung der nichtklassischen hydrophoben Wechselwirkungen führt.

2.4.2.3 Aus den ¹H-NMR-Sättigungsverschiebungen abgeleitete Struktur des Komplexes **64@13g**

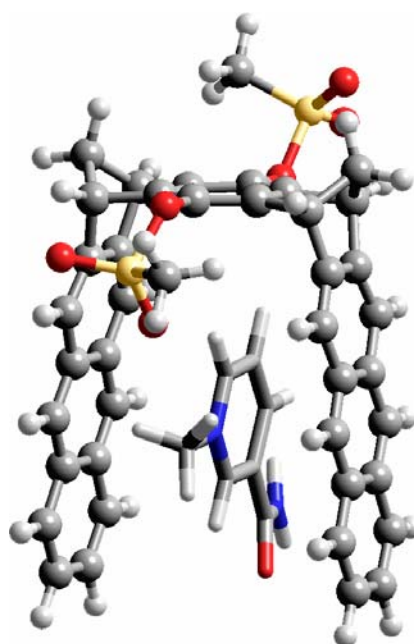
Analog zu Kapitel 2.2.2.5 soll hier die Struktur des Komplexes **64@13g** durch eine Monte-Carlo-Konformerensuche in Kombination mit den aus den ¹H-NMR-Titrations erhaltenen Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{max}}$ modelliert werden. Als Kraftfeld wurde Amber*, diesmal unter Verwendung eines Kontinuum-Models für Wasser (GB/SA)^[116], verwendet. Die erhaltenen Minimumstrukturen des Komplexes **64@13g** sind zusammen mit denen des entsprechenden Komplexes der Naphthalinklammer **64@9g** in Abbildung 2.63 zusammen dargestellt. Die experimentellen ¹H-NMR-Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\text{max}}$ des Komplexes **64@13g** sind zusammen mit denen des entsprechenden Komplexes der Naphthalinklammer **64@9g** in Tabelle 2.20 zusammengefasst.

a)



NMNA-1A

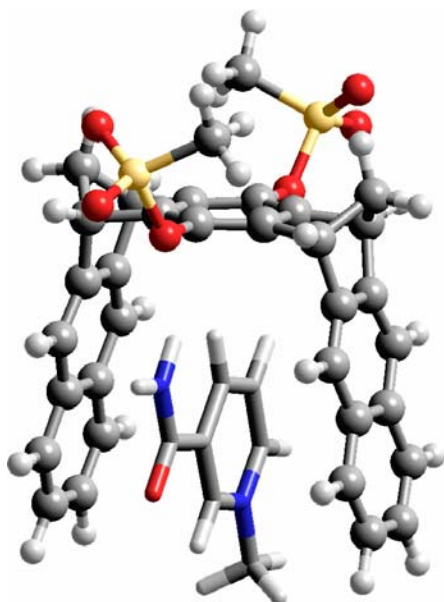
$$\Delta E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ [kcal/mol]}$$



NMNA-2A

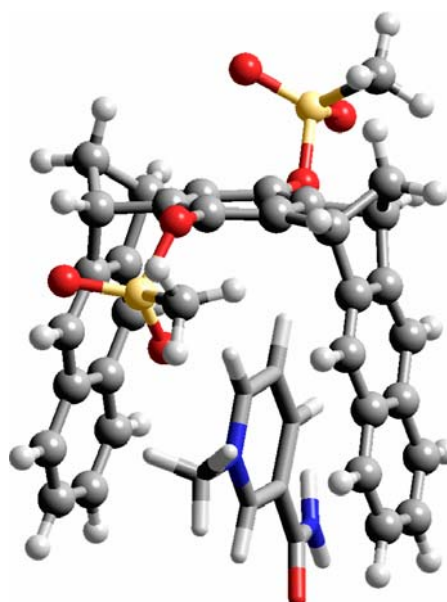
$$\Delta E_{\text{rel}} = 3.3 \text{ [kcal/mol]}$$

b)



NMNA-1N

$$\Delta E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ [kcal/mol]}$$

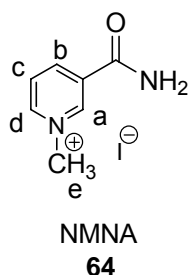


NMNA-2N

$$\Delta E_{\text{rel}} = 1.9 \text{ [kcal/mol]}$$

Abbildung 2.63: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber*/H₂O, 5000 Strukturen)^[114, 115] ermittelten Minimumstrukturen und relative Energien von a) **64@13g** und b) **64@9g**.

Tabelle 2.20: Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen $\Delta\delta_{\max}$ [ppm] der Komplexe **64@13g** und **64@9g** in D₂O bei ^{a)} 45 °C bzw. ^{b)} 25 °C.



Rezeptor 13g ^{a)}	Rezeptor 9g ^{b)} [151]
$\Delta\delta_{\max}$	$\Delta\delta_{\max}$
2.01 (H _a)	1.30 (H _a)
3.03 (H _b)	2.76 (H _b)
2.43 (H _c)	2.38 (H _c)
2.13 (H _d)	1.85 (H _d)
1.39 (H _e)	0.77 (H _e)

Für den Komplex **64@9g** wurden die ¹H-NMR-Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ der Gastprotonen unter Verwendung quantenchemischer Methoden für die Komplexstrukturen NMNA-1N und NMNA-2N berechnet.^[78] Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt, dass nur für die Struktur NMNA-2N die Abweichung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ innerhalb der Fehlergrenzen liegt, was auf das bevorzugte Vorliegen der Struktur NMNA-2N in Wasser hindeutet.

Die beobachteten Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ des Komplexes **64@13g** liegen in derselben Größenordnung und zeigen den gleichen Trend in der Reihenfolge der Protonen wie die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ des Komplexes **64@9g**. Auffällig sind jedoch die im Komplex **64@13g** deutlich größeren Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{\max}$ der Protonen H_a und H_e. Diese sind offenbar darauf zurückzuführen, dass die Protonen H_a und H_e, bedingt durch die längeren Anthracen-Seitenwände des Rezeptors **13g**, tiefer im Anisotropiekegel der Aren-Einheiten liegen als im Komplex **64@9g**. Die relativ große Sättigungsverschiebung der Protonen H_e der Methylgruppe steht dabei im Einklang mit der Struktur NMNA-1A, da in ihr die Protonen H_e direkt in der Kavität der Anthracenklammer **13g** liegen.

2.4.2.4 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der *bis*-phosphonat-substituierten Anthracenklammer **13g** und ihres *N*-Methylnicotinamid-Komplexes

Die Anthracenklammer **13g** ist ein hellbrauner Feststoff. Die Lösungen von **13g** in Methanol und Wasser zeigen ein für Anthracen-Systeme charakteristisches UV/Vis-Spektrum mit einer stark strukturierten *p*-Bande im Bereich von 310 nm bis 380 nm (Methanol) bzw. 320 nm bis 400 nm (Wasser).^[117] Gibt man zu einer Lösung von **13g** in Wasser *N*-Methylnicotinamid (**64**), so tritt eine Farbänderung der Lösung ein. Der Komplex **64@13g** ist aufgrund einer CT-Bande, die als Schulter der *p*-Bande der Anthracen-Seitenwände in Erscheinung tritt ($\lambda = 402$ nm, $\log \varepsilon = 2.90$), gelb gefärbt (Abbildung 2.64). Die CT-Bande des Komplexes **64@13g** wird auch in Methanol beobachtet und erscheint hier als Schulter der *p*-Bande der Anthracen-Seitenwände bei $\lambda = 380$ nm ($\log \varepsilon = 3.46$).

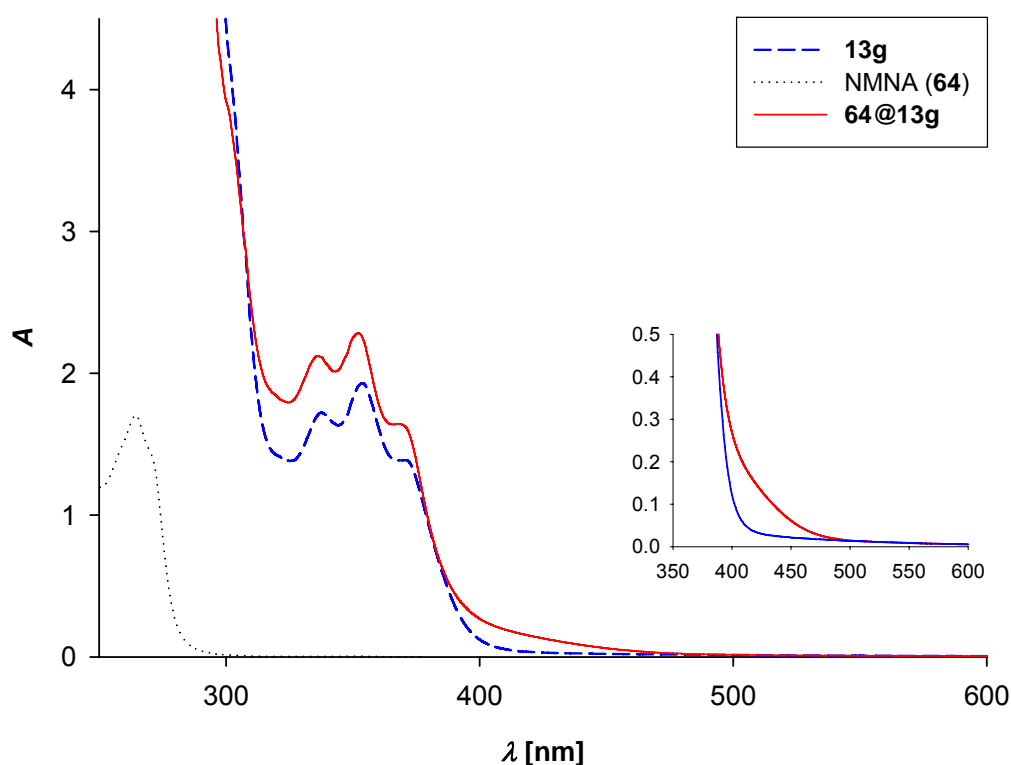


Abbildung 2.64: UV/Vis-Spektren der Anthracenklammer **13g** ($[\mathbf{13g}] = 3.57 \cdot 10^{-4}$ M), von NMNA (**64**) ($[\mathbf{64}] = 3.50 \cdot 10^{-4}$ M) und einer Mischung ($[\mathbf{13g}] = 3.54 \cdot 10^{-4}$ M; $[\mathbf{64}] = 3.52 \cdot 10^{-4}$ M) in Wasser bei 25 °C.

2.4.2.5 Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der Anthracenklammer **13g** und ihres *N*-Methylnicotinamid-Komplexes

Die Anthracenklammer **13g** zeigt in Methanol bei Raumtemperatur eine für Anthracen-Systeme typische, strukturierte Fluoreszenzbande bei 379 nm. In einer Lösung, die äquimolare Stoffmengen an Rezeptor und *N*-Methylnicotinamid (**64**) enthält, ist die Fluoreszenz des Rezeptors stark abgeschwächt (Abbildung 2.65).

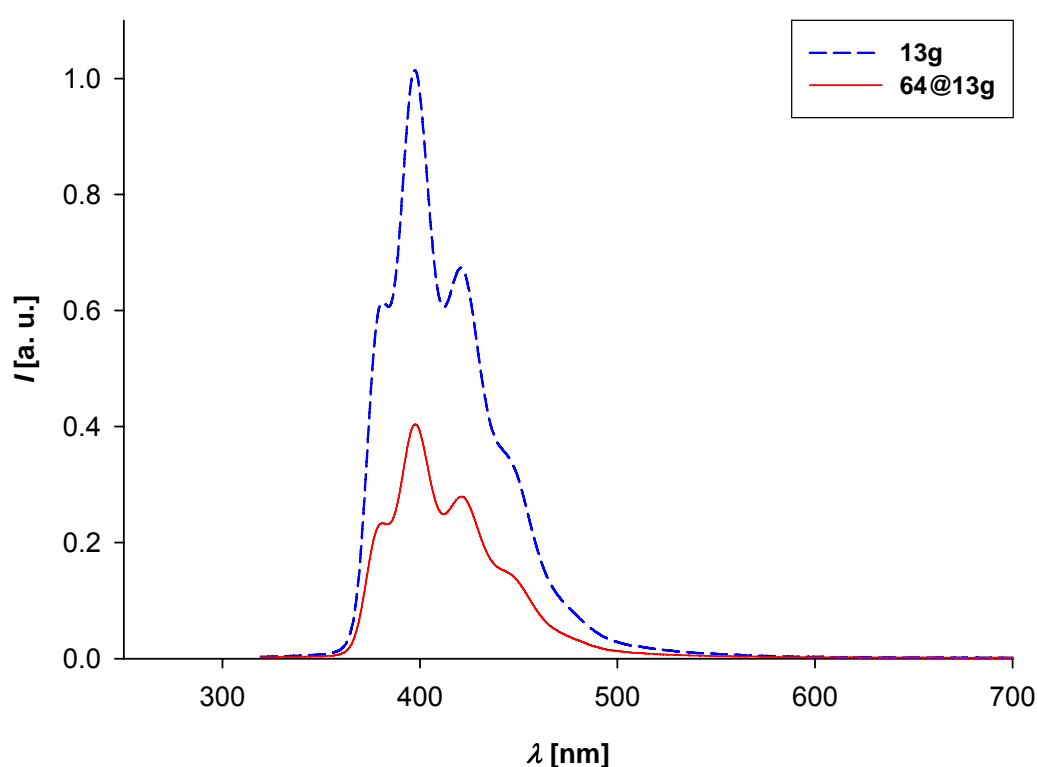


Abbildung 2.65: Fluoreszenzspektren von **13g** ($[13g] = 1.22 \cdot 10^{-4}$ M) und einer Mischung von **13g** und **64** ($[13g] = 1.22 \cdot 10^{-4}$ M, $[64] = 1.20 \cdot 10^{-4}$ M) bei 25 °C in Methanol.

Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass der isolierte Rezeptor **13g**, analog zu der Hydrochinonklammer **13c** (vgl. Kapitel 2.2.2.7), aus seinem angeregten Singulett-Zustand heraus fluoresziert. Der im UV/Vis-Spektrum beobachtete, neue CT-Zustand im Komplex **64@13g** löscht offensichtlich durch Energietransfer den energetisch höher liegenden angeregten Singulett-Zustand der Klammer **13g**, so dass in der äquimolaren Mischung von **13g** und **64** nur die Fluoreszenz des nicht-assoziierten Anteils der Klammer **13g** beobachtet wird.

In Wasser zeigt die Anthracenklammer **13g** ein Fluoreszenzspektrum, das sich deutlich von dem in Methanol gemessenen unterscheidet. Die für Anthracen-Systeme typische, stark strukturierte Fluoreszenzbande um 380 nm ist nicht mehr zu identifizieren. An ihre Stelle tritt eine deutlich weniger intensive, unstrukturierte und breite Fluoreszenzbande bei $\lambda_{\text{max}} = 541$ nm. In einer Lösung, die äquimolare Stoffmengen an Rezeptor und *N*-Methylnicotinamid (**64**) enthält, ist die Fluoreszenz des Rezeptors nahezu vollständig gelöscht (Abbildung 2.66). Diese Beobachtungen sind sicherlich auf die Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g** in Wasser zurückzuführen. Die hier vorliegenden Dimere [**13g**]₂ zeigen offenbar eine Fluoreszenz, die sich deutlich von der der monomeren Klammer **13g** unterscheidet. Die Zugabe von *N*-Methylnicotinamid führt, wie ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 2.4.2.2), unter Dissoziation der Dimeren zur Ausbildung des Komplexes **64@13g**. Der in ihm vorliegende CT-Zustand (vgl. Kapitel 2.4.2.4) löscht offensichtlich die Fluoreszenz der Anthracenklammer **13g** durch Energietransfer.

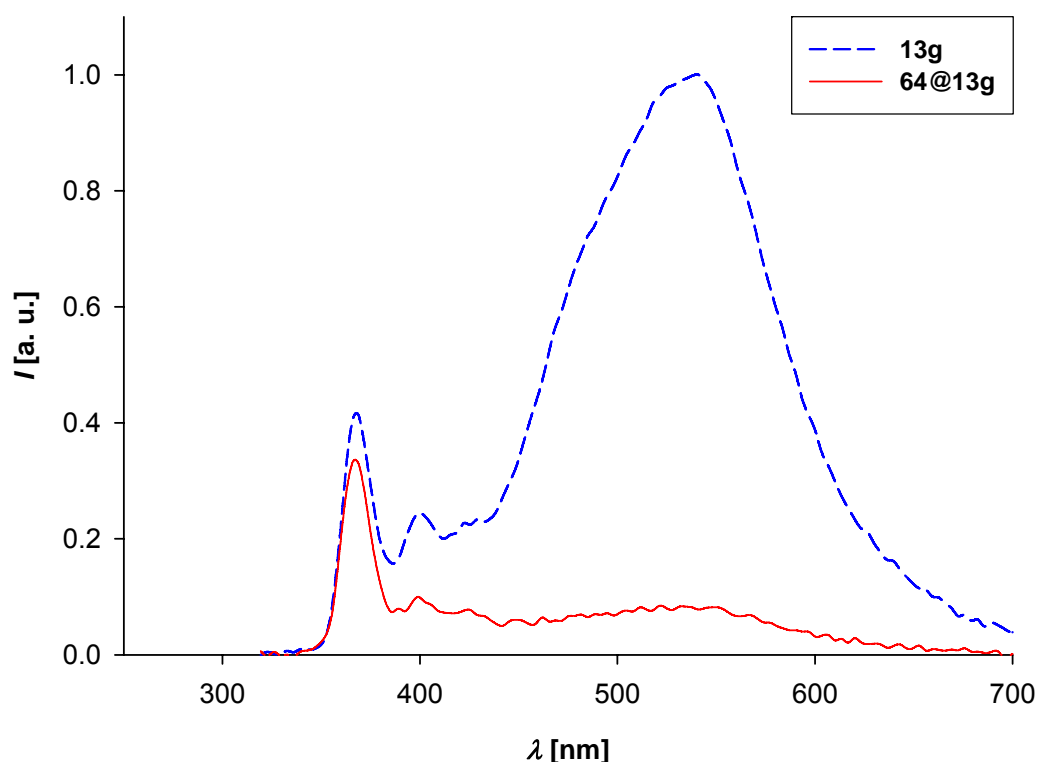


Abbildung 2.66: Fluoreszenzspektren von **13g** ($[\mathbf{13g}] = 1.22 \cdot 10^{-4}$ M) und einer Mischung von **13g** und **64** ($[\mathbf{13g}] = 1.22 \cdot 10^{-4}$ M, $[\mathbf{64}] = 1.21 \cdot 10^{-4}$ M) bei 25 °C in Wasser. Die Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 370$ nm ist auf Streustrahlung der Lichtquelle zurückzuführen.

2.5 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von Chinonklammern und strukturverwandten Chinonen

Die Hydrochinonklammern **9c** und **13c** lassen sich unter Verwendung von Oxidationsmitteln leicht in die entsprechenden Chinonklammern **9h**^[77] und **13h** überführen.



Abbildung 2.67: Strukturen der Chinonklammern **9h**^[77] und **13h**.

Während es sich bei der Naphthalinklammer **9h** um einen, für substituierte Chinone nicht ungewöhnlich, orange-roten Feststoff handelt, ist die Anthracenklammer **13h** eine dunkelblau gefärbte Verbindung. Um zu klären, ob für die ungewöhnliche Blaufärbung des Chinons **13h** die konvex-konkave Topologie des Klammergerüsts relevant ist, sollten die in Abbildung 2.68 gezeigten *anti*-konfigurierten Klammerderivate **65h** und **66h**, sowie die homologen Chinone **67h-69h**, die sich durch eine systematische Variation der Aren-Einheiten auszeichnen, synthetisiert und UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass die jeweils langwelligste Absorptionsbande der Chinone **67h-69h**, wie auch bei den Chinonklammern **9h** und **13h**, mit zunehmender Anzahl der Ringe in den Aren-Einheiten bathochrom verschoben wird. Dieser Effekt wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen analysiert.

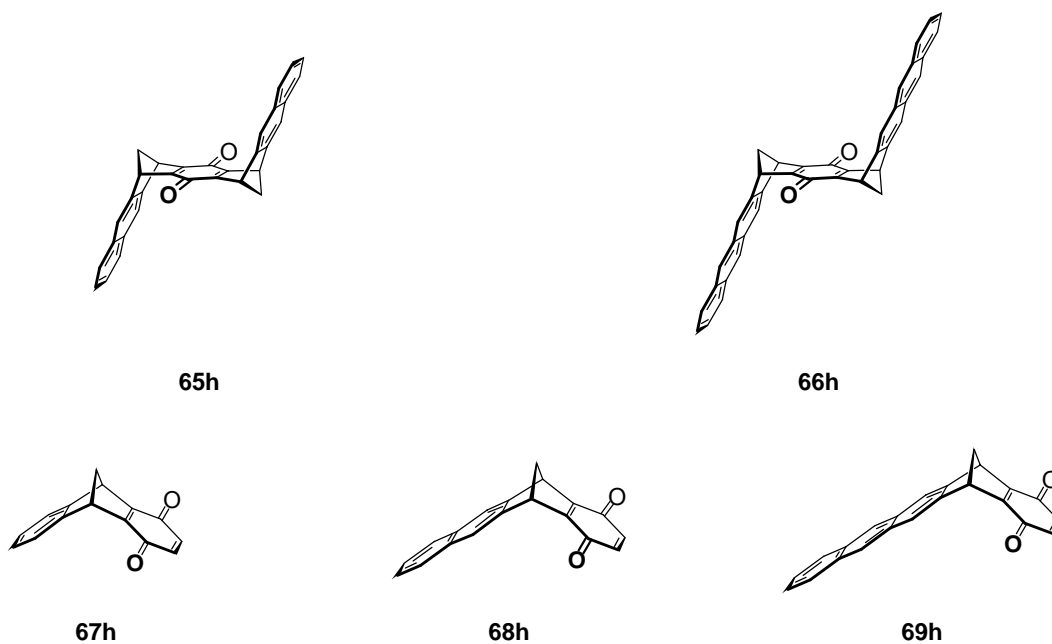


Abbildung 2.68: Strukturen der Chinone **67h**, **68h** und **69h**.

2.5.1 Synthese der Chinonklammern **9h**, **13h** und strukturverwandter Chinone

Die Chinonklammern **9h** und **13h** ließen sich durch Oxidation der Hydrochinon-Vorstufen **9c** und **13c** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) synthetisieren.

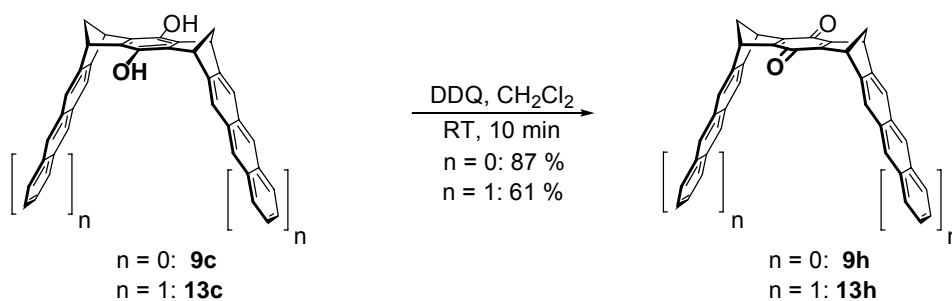


Abbildung 2.69: Synthese der Chinonklammern **9h**^[77] und **13h**.

Die Synthese der *anti*-konfigurierten Klammerderivate **65h** und **66h** sollte analog zur Darstellung der *syn*-Verbindungen **9h** und **13h** möglich sein (vgl. Kapitel 2.2.1), da sich die *syn*- und *anti*-Isomeren lediglich in der Konfiguration ihrer beiden Methylenbrücken voneinander unterscheiden. Die für die Synthese von **65h** und **66h** erforderlichen *anti*-konfigurierten Bisdienophile **70b** und **70d** sind bereits bekannt und können aus dem Endion **21** durch basenkatalysierte Aromatisierung in Gegenwart von Acetanhydrid bzw. Dimethylsulfat, analog zu den *syn*-konfigurierten Bisdienophilen **15b** und **15d**, hergestellt werden.^[68, 86]

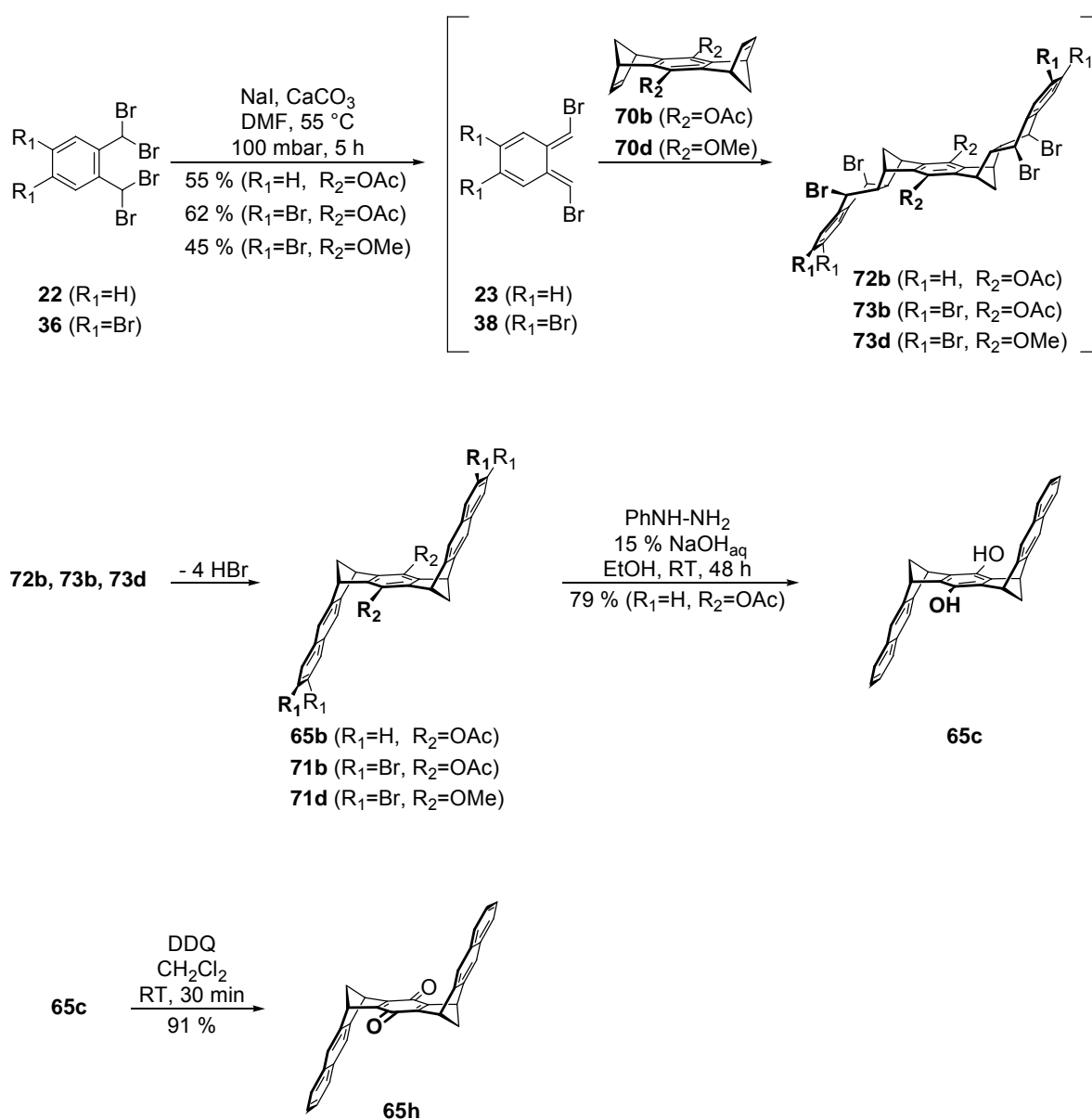


Abbildung 2.70: Synthese der *anti*-konfigurierten Klammer-Analoga.

Über die in Abbildung 2.70 gezeigte Reaktionsfolge gelang die Synthese des *anti*-konfigurierten Chinons **65h**, sowie die Darstellung der terminal mit Brom substituierten *anti*-konfigurierten Naphthalinklammerderivate **71b** und **71d**, die als Vorstufen zur Synthese des *anti*-konfigurierten Chinons **66h** dienen sollten. Es zeigte sich jedoch, dass **71b** und **71d** in den üblichen organischen Lösungsmitteln (untersucht wurden Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, THF, Benzol, Toluol, Acetonitril, DMF, Aceton und Trifluoressigsäure) nahezu unlöslich sind. Da zur Anellierung der weiteren Benzolringe an **71d** über den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Syntheseweg die Löslichkeit von **71d** in THF bei -78 °C gewährleistet sein muss, wurde die Synthese des *anti*-konfigurierten Chinons **66h** an dieser Stelle nicht weiter fortgesetzt.

Stattdessen wurden die Chinone **67h-69h**, in denen die Aren-Einheiten systematisch verlängert sind, synthetisiert. Die Gerüste der methylen-überbrückten Dihydroacendione **67h-69h** sollten sich analog zu denen der entsprechend substituierten Klammern **9h** und **13h** durch Diels-Alder-Reaktionen ausgehend von den bekannten diacetoxy- oder dimethoxy-substituierten Benzonorbornadienen **19b** und **19d** aufbauen lassen (Abbildung 2.71).

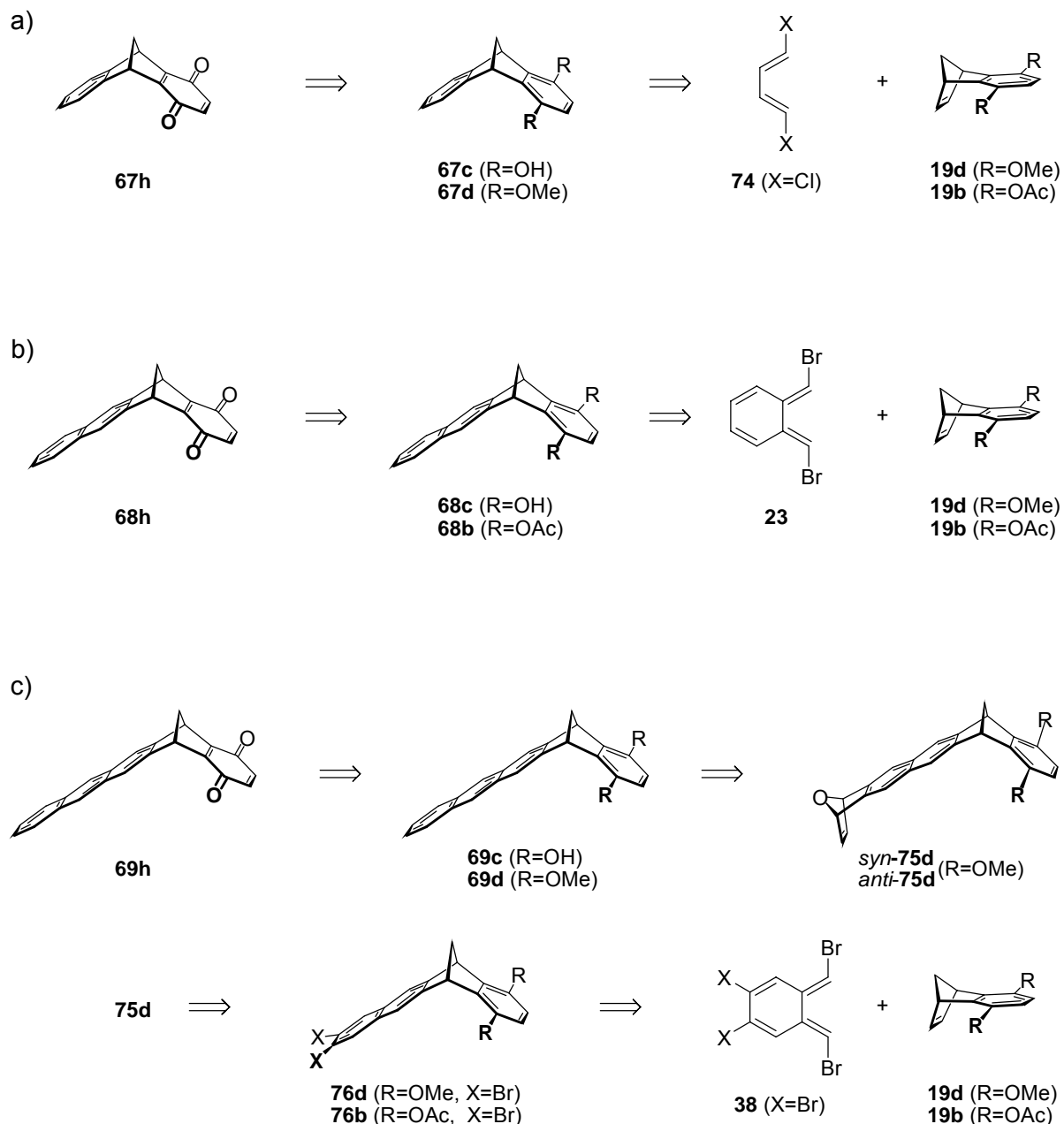


Abbildung 2.71: Retrosyntheseschema von a) **67h**, b) **68h** und c) **69h**.

19b^[152, 153] und **19d**^[152, 154] können aus dem Endion **18** durch basenkatalysierte Aromatisierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bzw. Dimethylsulfat erhalten werden. Uns gelang es, die Ausbeute von **19d** ausgehend von **19b** zu verbessern, indem die Acetatgruppen von **19b** basisch hydrolysiert und die Hydroxygruppen mit Methyljodid in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butanolat methyliert werden. Phenylhydrazin dient dabei als Antioxidant und verhindert die Oxidation des intermediär auftretenden Hydrochinons **19c** zum Chinon **19h**. Dieser Syntheseweg hat gegenüber dem von Meinwald und Wiley^[152] den

Vorteil, dass keine trockenen Lösungsmittel benötigt werden und die Reaktion nicht unter Luftausschluss durchgeführt werden muss. Gegenüber der einstufigen Synthese nach Chang und Filipescu^[154] ergibt sich der Vorteil einer höheren Gesamtausbeute.

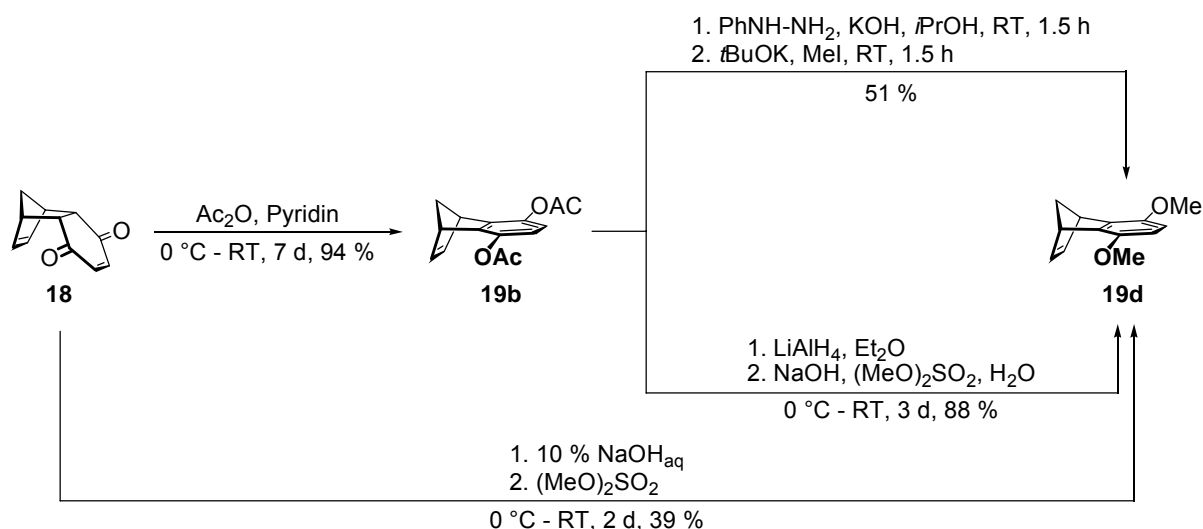


Abbildung 2.72: Synthese der substituierten Benzonorbornadiene **19b**^[152, 153] und **19d**.^[152, 154]

Die Darstellung des benzonorbornadien-anellierten Chinons **67h** erfolgte in Anlehnung an den von Ipaktschi^[155] zur Darstellung von Dibenzonorbornadien entwickelten Syntheseweg. Durch radikalische Dimerisierung des *cis/trans*-Isomerengemischs von 1,2-Dichlorethylen (**77**) sind nach Bauer^[156] die isomeren 1,1,2,4-Tetrachlorbutene (**78**) zugänglich, die sich nach Criege *et al.*^[157] durch Dechlorierung in das *cis/trans*-Isomerengemisch von 1,4-Dichlorbutadien (**74**) überführen lassen (Abbildung 2.73).

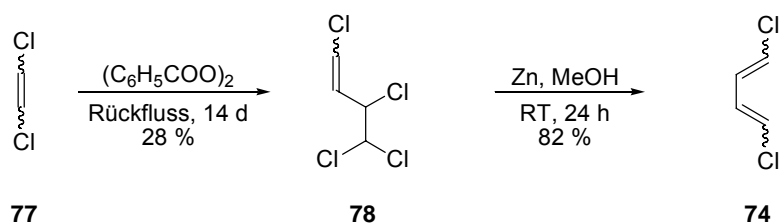


Abbildung 2.73: Synthese von 1,4-Dichlorbutadien (**74**).^[156-158]

Die Diels-Alder-Addition des *cis/trans*-Isomerengemischs von 1,4-Dichlorbutadien (**74**) mit dem Benzonorbornadien **19d** liefert nach Chlorwasserstoff-Eliminierung das

Dibenzonorbornadien **67d**. Das dimethoxy-substituierte Benzonorbornadien **19d** muss hier als Dienophil verwendet werden, da die Acetatgruppen im entsprechenden diacetoxy-substituierten Benzonorbornadien **19b** unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht stabil gegenüber dem als Polymerisationshemmer eingesetztem Phenyl-2-naphthylamin, sowie dem zur Chlorwasserstoffeliminierung verwendeten Kalium-*tert.*-butanolat sind. Die einstufige Reaktion von **19d** mit **74** zu **67d** gelingt im Vergleich mit der von Paddon-Row *et al.*^[159] entwickelten, von **19d** und Tetrachlorthiophendioxid ausgehenden, dreistufigen Synthese mit einem wesentlich geringeren Material- und Zeitaufwand. Das Dibenzonorbornadien **67d** wird durch Etherspaltung mittels Bortribromid in das Hydrochinon **67c** und schließlich durch Oxidation mittels DDQ in das Chinon **67h** überführt (Abbildung 2.74).

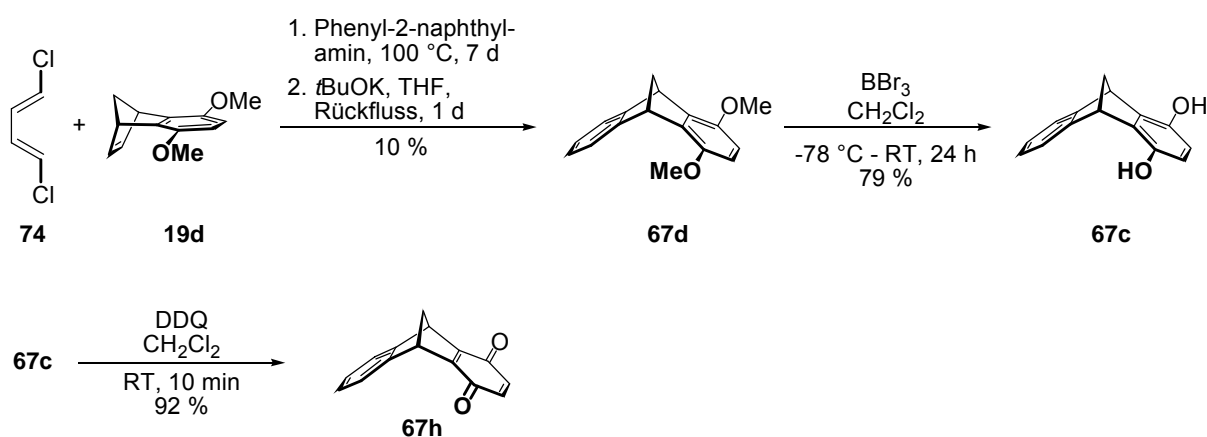


Abbildung 2.74: Synthese des benzonorbornadien-anellierten Chinons **67h**.

Die Darstellung des naphthonorbornadien-anellierten Chinons **68h** erfolgte ausgehend von dem diacetoxy-substituierten Benzonorbornadien **19b** über die *o*-Chinodimethan-Route (vgl. Kapitel 2.2.1) nach dem in Abbildung 2.75 gezeigten Reaktionsschema. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese der Naphthalinklammer **9b** wird $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol (**22**) mit dem Dienophil **19b** zum diacetoxy-substituierten Benzonaphthonorbornadien **68b** umgesetzt. **68b** lässt sich durch basische Acetatspaltung in das Hydrochinon **68c** überführen und nachfolgend mit DDQ zum Chinon **68h** oxidieren.

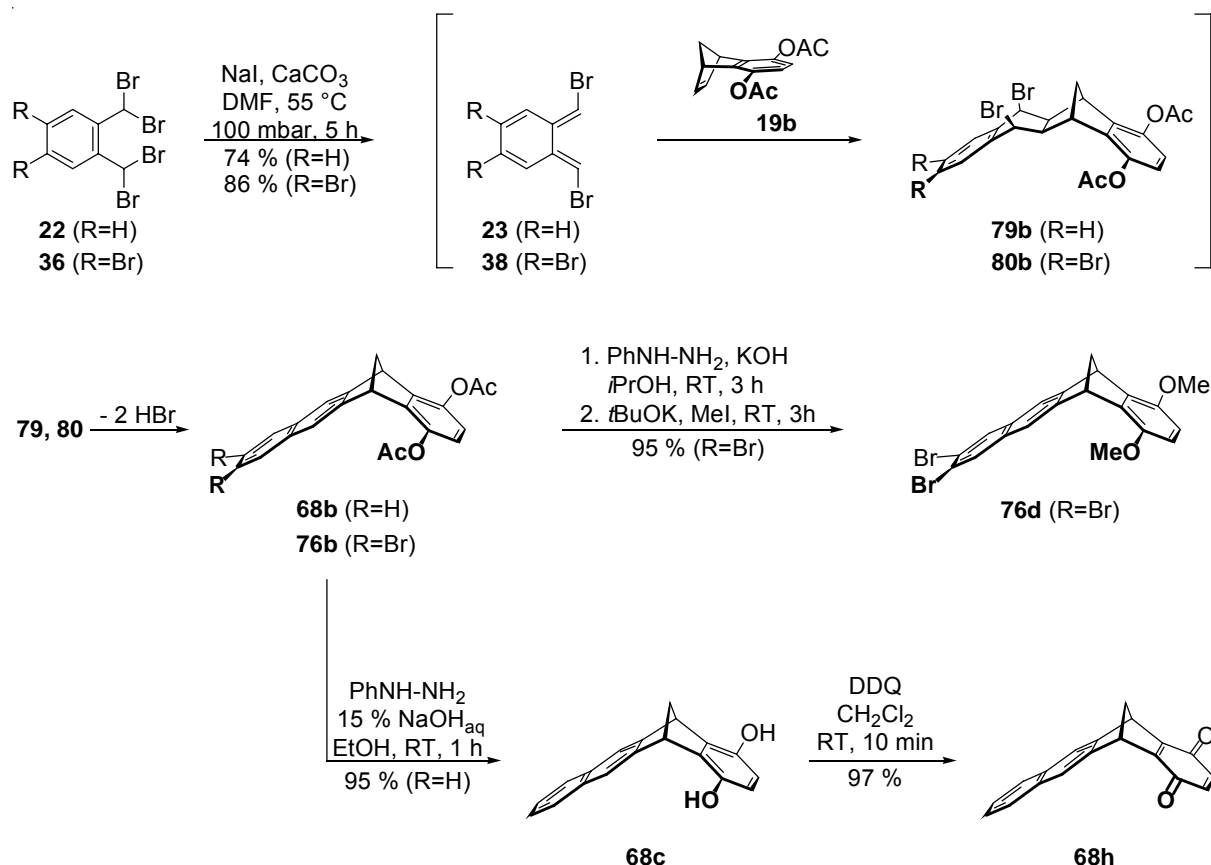


Abbildung 2.75: Synthese des naphthonorbornadien-annelierten Chinons **68h** und des brom-substituierten Benzonaphthonorbornadiens **76d**.

Die Synthese des anthranorbornadien-annelierten Chinons **69h** erfolgte analog zur Synthese der Anthracenklammer **13h** (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Reaktion von 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol (**36**) mit dem Dienophil **19b** liefert unter den in Abbildung 2.75 angegebenen Reaktionsbedingungen das terminal mit Brom substituierte Benzonaphthonorbornadien **76b**, welches durch basische Acetatspaltung mit nachfolgender Methylierung in den *bis*-Methylether **76d** überführt wird. Die nachfolgende Debromierung von **76d** mittels *n*-Butyllithium führt zum entsprechenden Arin, welches durch einen Überschuss an Furan abgefangen werden kann (Abbildung 2.76). Dabei bildet sich das Gemisch der beiden möglichen stereoisomeren Furanaddukte **75d** im Verhältnis 2:3, das bisher nicht durch die üblichen Methoden (Säulenchromatographie, HPLC, Kristallisation) getrennt werden konnte. Durch Desoxygenierung des Isomerengemischs **75d** mit niedervalentem Titan wird das Benzoanthranorbornadien **69d** erhalten. Dieses lässt sich durch Etherspaltung mittels Bortribromid in das Hydrochinon **69c** überführen und nachfolgend mit DDQ zum anthranorbornadien-annelierten Chinon **69h** oxidieren. Wird bei der Etherspaltung

ein vierzigfacher molarer Überschuss bromhaltiges Bortribromid verwendet, so erhält man nach Oxidation des intermediär gebildeten Hydrochinons **81c** das 7,12-dibrom-substituierte Chinon **81h**.

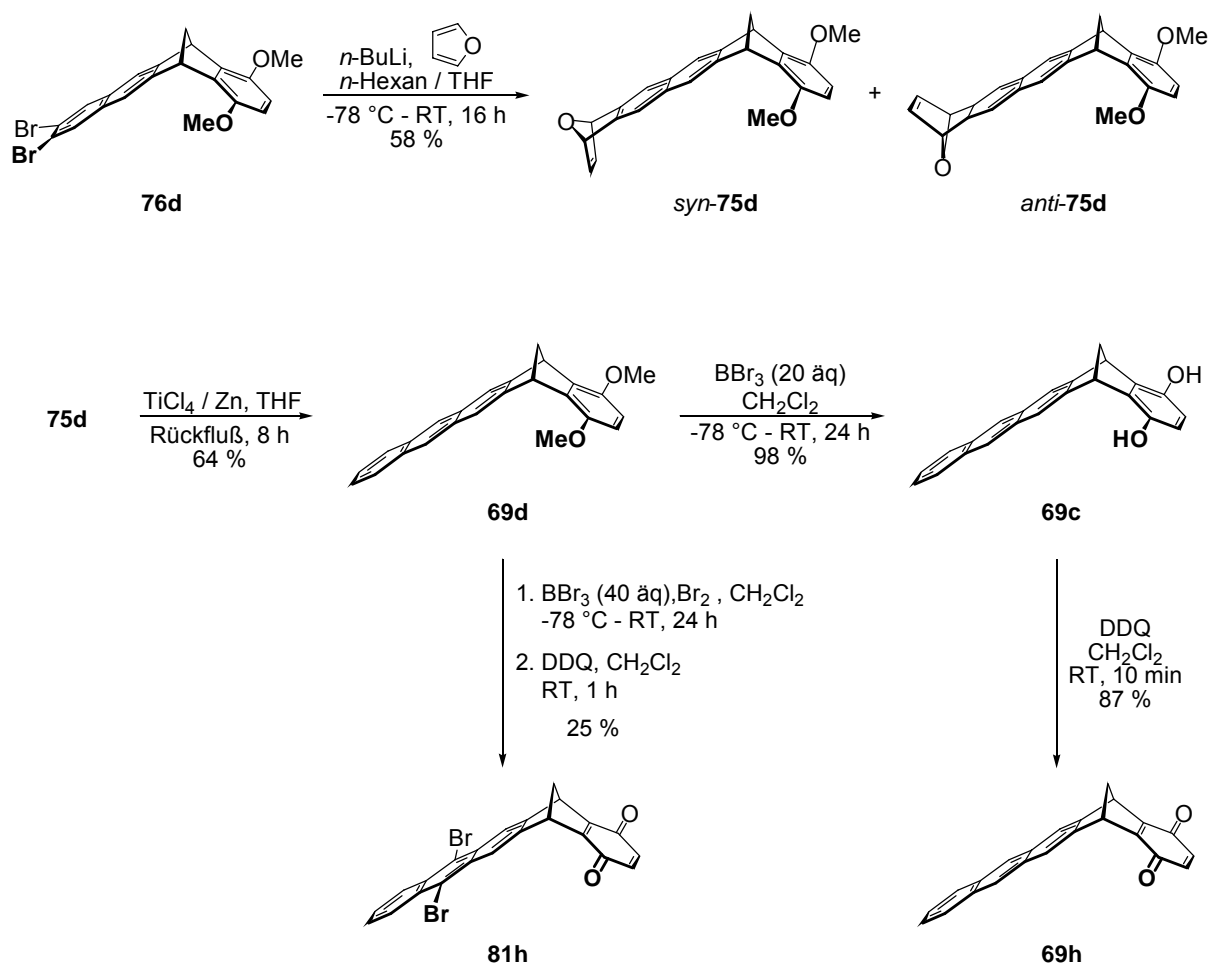


Abbildung 2.76: Synthese der anthranorbornadien-anellierten Chinone **69h** und **81h**.

Die Strukturen der Benzonaphthonorbornadiene **68b** und **76b** sowie dem Benzoanthranorbornadien **69d**, die als Vorstufen für die Chinone **68h** und **69h** dienen, konnten zweifelsfrei durch die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 2.77) nachgewiesen werden. Die kristallographischen Daten sind in Kapitel 4.5 angegeben.

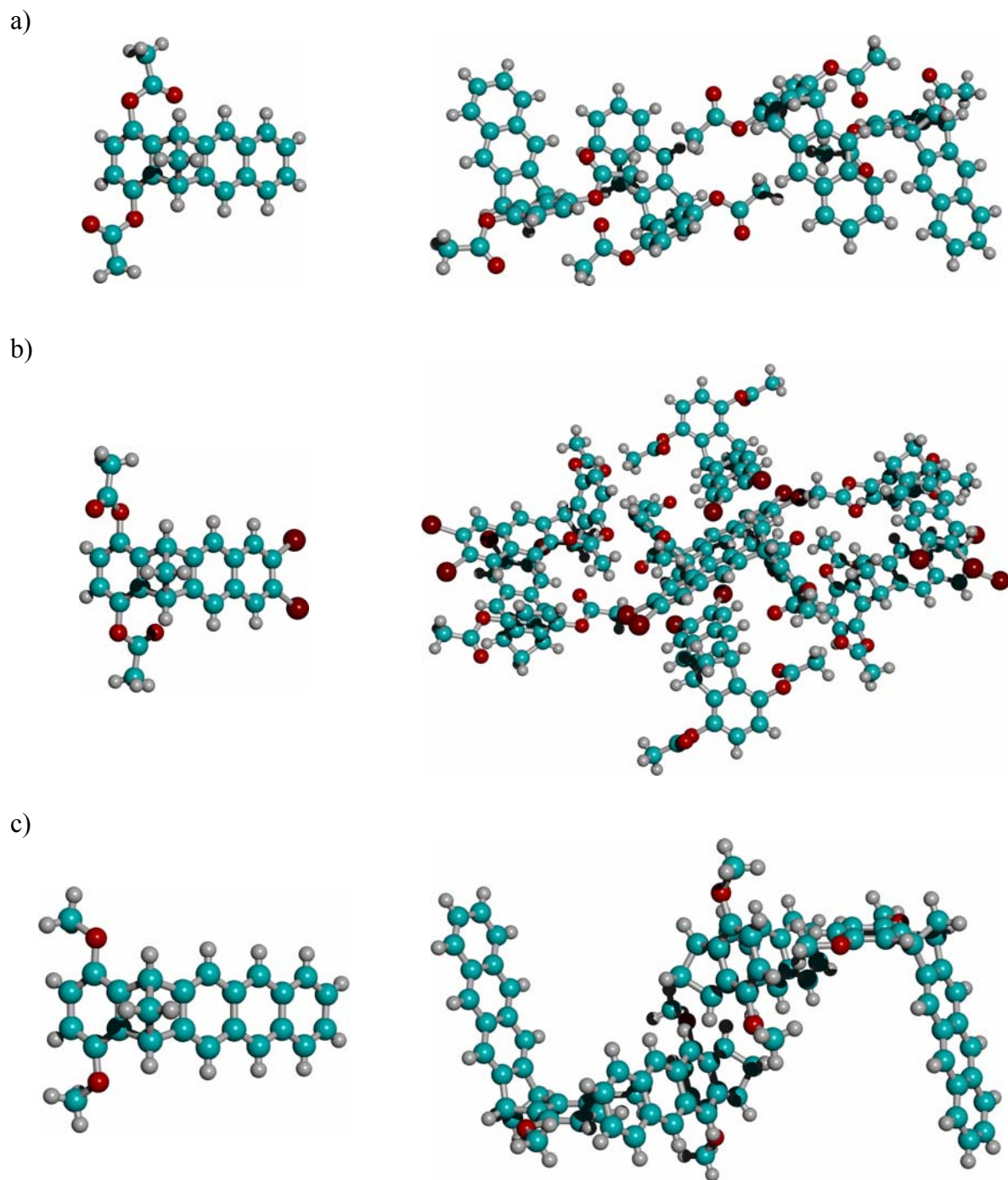


Abbildung 2.77: Kristallstruktur von a) **68b**, b) **76b** und c) **69d**. Gezeigt ist jeweils die Molekülstruktur (links) und die Elementarzelle (rechts).

2.5.2 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Chinonklammern **9h**, **13h** und strukturverwandter Chinone

Die UV/Vis-Spektren der Chinonklammern **9h** und **13h** zeigen neben den für das jeweilige aromatische System typischen α -, β - und p -Banden je eine weitere, breite Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums (Abbildung 2.79). Diese Bande besitzt im Fall der Naphthalinklammer **9h** ein Maximum bei 423 nm ($\log \varepsilon = 2.98$) und eine Schulter bei 515 nm ($\log \varepsilon = 2.58$). Im UV/Vis-Spektrum der Anthracenklammer **13h** ist die entsprechende Bande strukturlos und bathochrom verschoben ($\lambda_{\max} = 537$ nm, $\log \varepsilon = 3.17$).

Das UV/Vis-Spektrum des *anti*-konfigurierten Naphthalinklammerderivats **65h** stimmt hinsichtlich der Bandenlage mit dem UV/Vis-Spektrum der Naphthalinklammer **9h** überein, unterscheidet sich aber von ihm durch die höhere Intensität der Absorptionsbanden und durch die strukturlose langwelligste Absorptionsbande (Abbildung 2.79).

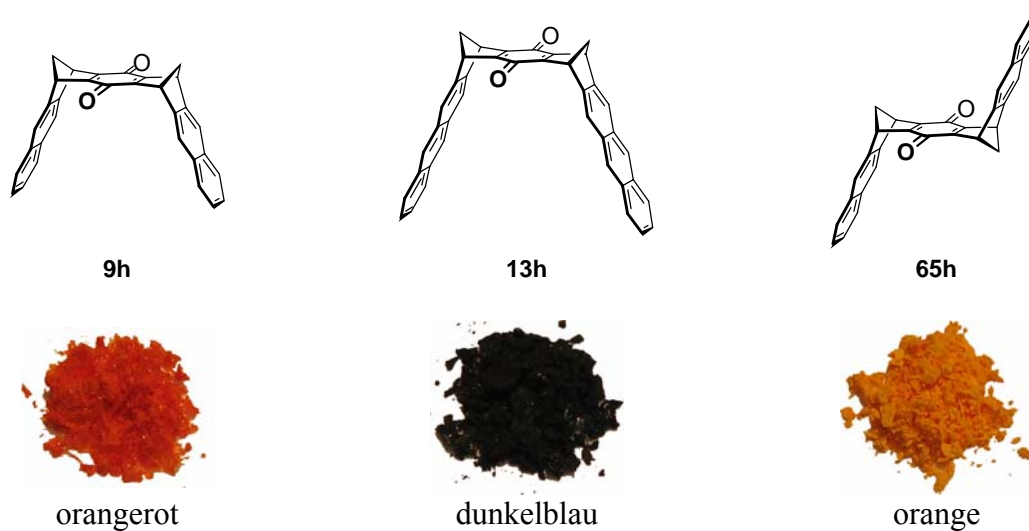


Abbildung 2.78: Strukturformeln und Farben der Feststoffe von **9h**, **13h** und **65h**.

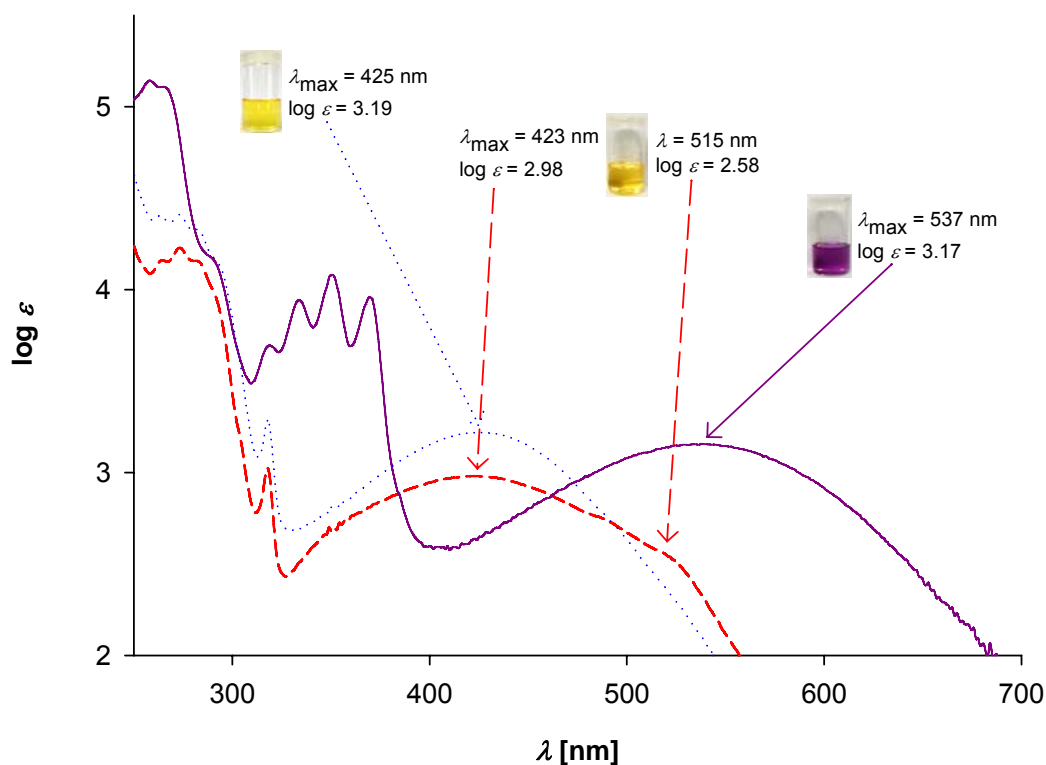


Abbildung 2.79: UV/Vis-Spektren der Naphthalinchinonklammer **9h** (gestrichelte Linie), der Anthracenchinonklammer **13h** (durchgezogene Linie) und des *anti*-konfigurierten Naphthalinklammerderivats **65h** (gepunktete Linie) in Chloroform bei 25 °C.

Die Lage und die hohe Intensität der langwelligen Absorptionsbanden von **9h**, **13h** und **65h** ist für nichtkonjugierte Chinone ungewöhnlich.^[117] So zeigen *p*-Benzochinon (**16**) und Durochinon (**82**) im sichtbaren Bereich des UV/Vis-Spektrums nur eine schwache Absorption, die einem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist (Abbildung 2.81). Die norbornadien-anellierten Chinone **19h** und **15h** zeigen im sichtbaren Bereich ihrer UV/Vis-Spektren eine stärkere Absorption als **16** und **82**, absorbieren aber deutlich kurzwelliger als die Chinonklammern **9h** und **13h** (Abbildung 2.82).

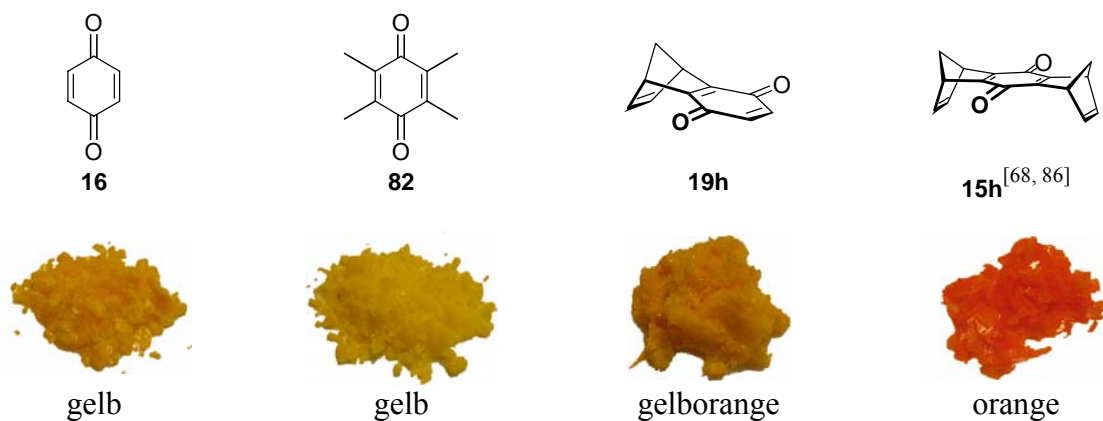


Abbildung 2.80: Strukturformeln und Farben der Feststoffe von *p*-Benzoquinon (**16**), Durochinon (**82**) und den norbornadien-annelierten Chinonen **19h** und **15h**.

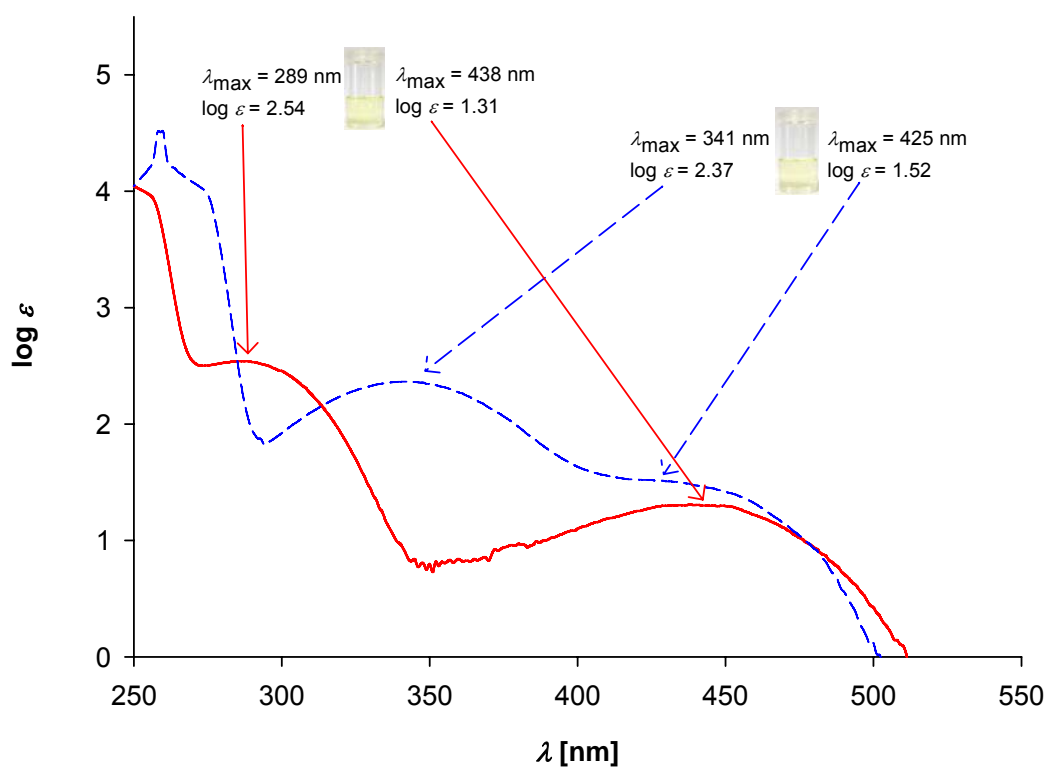


Abbildung 2.81: UV/Vis-Spektren von *p*-Benzoquinon (durchgezogene Linie) und Durochinon (gestrichelte Linie) in Chloroform bei 25 °C.

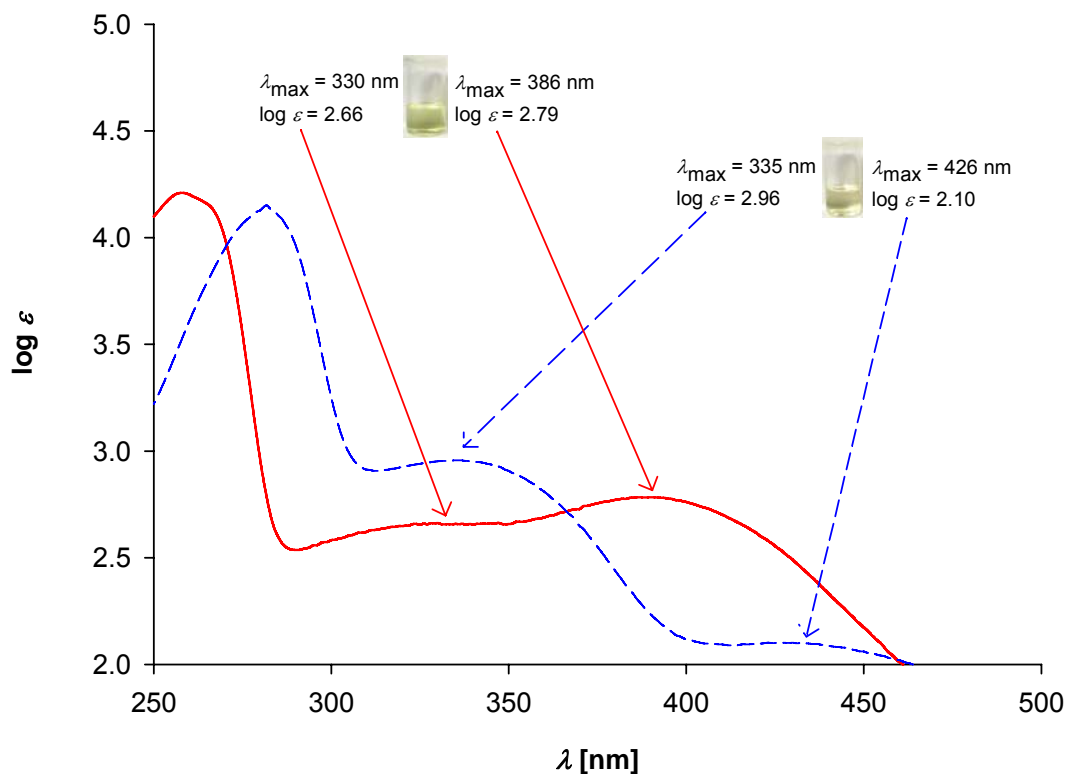


Abbildung 2.82: UV/Vis-Spektren von **19h** (durchgezogene Linie) und **15h** (gestrichelte Linie) in Chloroform bei 25 °C.

Die UV/Vis-Spektren der methylen-überbrückten Dihydroacendione **67h-69h** und **81h** (Abbildung 2.84 und 2.85) zeigen den gleichen Trend bezüglich der Bandenlage wie die UV/Vis-Spektren der Chinonklammern **9h** und **13h**. Neben den typischen α -, β - und p -Banden der jeweiligen aromatischen Systeme sind wiederum Banden im sichtbaren Bereich des Spektrums vorhanden, die mit zunehmender Anzahl der Ringe im aromatischen System bathochrom verschoben werden. Die langwelligste Absorptionsbande des brom-substituierten Chinons **81h** ist gegenüber der des entsprechenden unsubstituierten Chinons **69h** hypsochrom verschoben und besitzt eine etwas geringere Intensität.

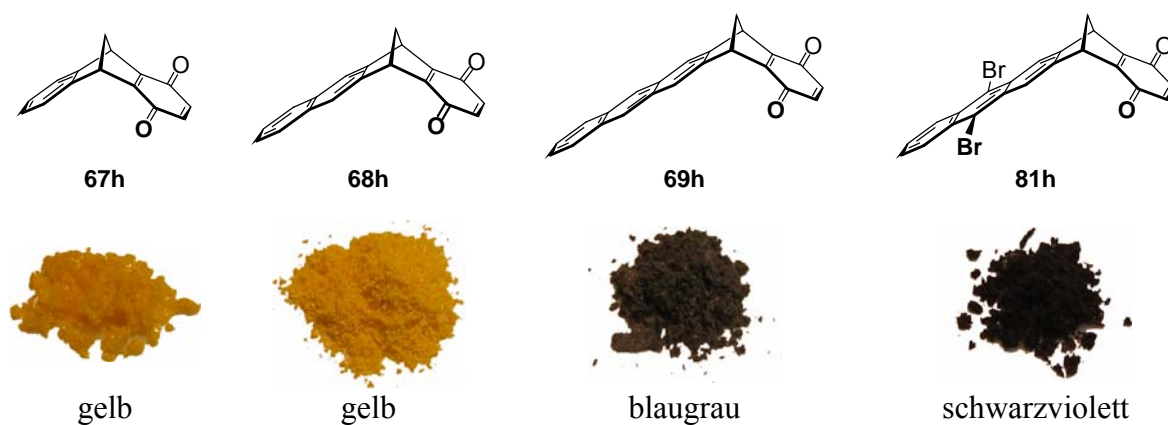


Abbildung 2.83: Strukturformeln und Farben der Feststoffe von **67h-69h** und **81h**.

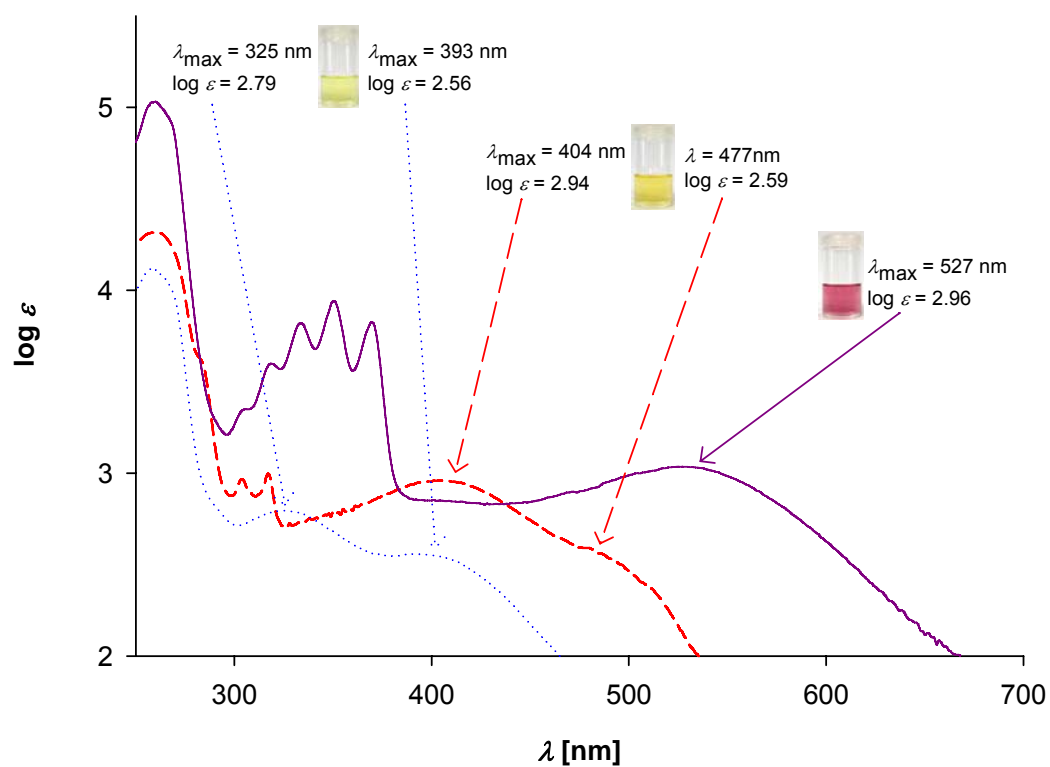


Abbildung 2.84: UV/Vis-Spektren der methylen-überbrückten Dihydroacendione **67h** (gepunktete Linie), **68h** (gestrichelte Linie) und **69h** (durchgezogene Linie) in Chloroform bei 25 °C.

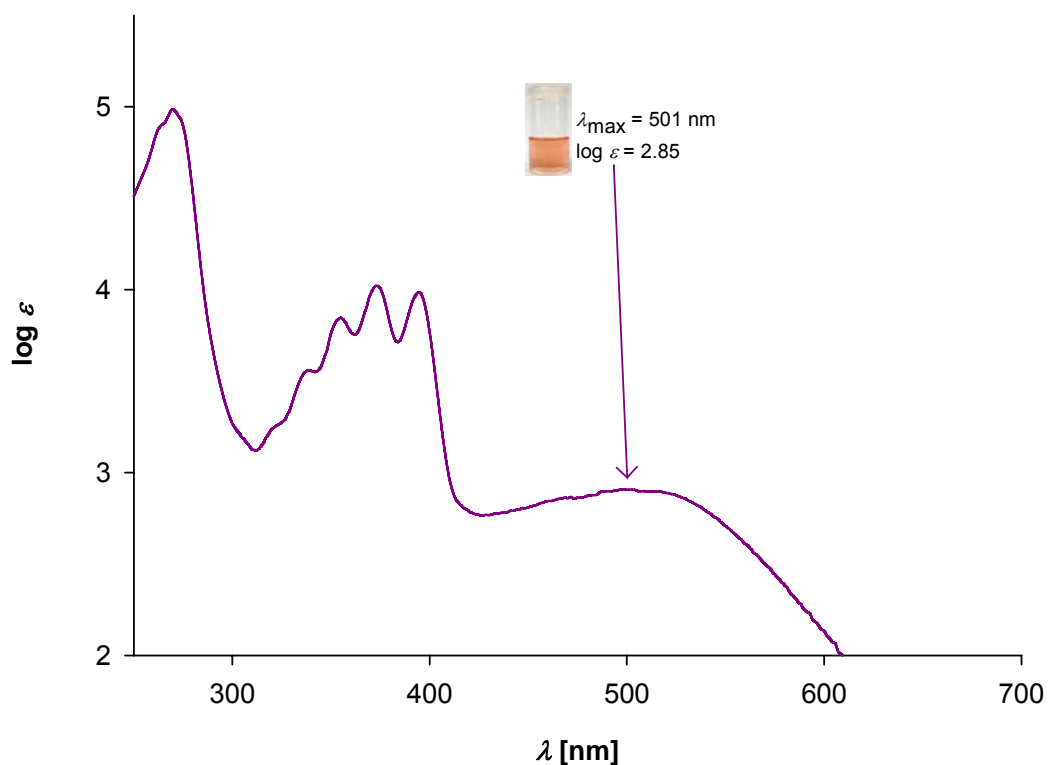


Abbildung 2.85: UV/Vis-Spektrum des brom-substituierten anthranorbornadien-anellierten Chinons **81h** in Chloroform bei 25 °C.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbanden der Chinone **9h**, **13h**, **68h** und **69h** ist in Tabelle 2.21 angegeben. Sowohl in Benzol als auch in Acetonitril sind die Absorptionsbanden hypsochrom gegenüber den in Chloroform beobachteten verschoben. Daher lässt sich die Solvatochromie der Chinone **9h**, **13h**, **68h** und **69h** nicht mit der Polarität der untersuchten Lösungsmittel korrelieren.

Tabelle 2.21: Lösungsmiteleinfluss auf die Lage der langwelligsten Absorptionsbande der Chinone **69h**, **13h**, **68h** und **9h**.

Chinon	Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	$\log \varepsilon$
9h	Benzol	421	2.99
	Chloroform	423	2.98
13h	Benzol	535	3.11
	Chloroform	537	3.17
68h	Benzol	398	2.84
	Chloroform	404	2.94
	Acetonitril	386	2.76
69h	Benzol	520	2.93
	Chloroform	527	2.96
	Acetonitril	492	2.93

2.5.3 Interpretation der UV/Vis-Spektren der Chinonklammern **9h**, **13h** und strukturverwandter Chinone

Die Analyse der in Kapitel 2.5.2 gezeigten UV/Vis-Spektren zeigt, dass die langwelligste Absorptionsbande der Chinonklammern **9h** und **13h**, sowie der methylen-überbrückten Dihydroacendione **67h-69h**, mit zunehmender Anzahl der Benzolringe im jeweiligen aromatischen System bathochrom verschoben wird. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da die jeweiligen Aren-Systeme über eine Norbornadien-Einheit mit der Chinon-Einheit verknüpft und somit mit ihr nicht konjugiert sind.

Um den Mechanismus dieser bathochromen Verschiebung zu klären, wurden von Prof. Dr. Georg Jansen an der Universität Duisburg-Essen quantenchemische Rechnungen unter Verwendung des Programmpakets TURBOMOLE v5.7^[160, 161] an den in Abbildung 2.86 zusammengefassten Acenen und Chinonen durchgeführt.

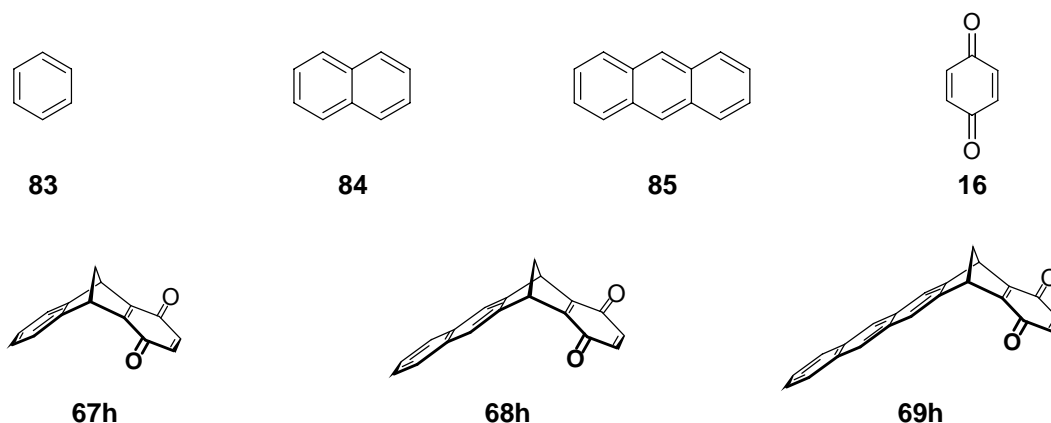


Abbildung 2.86: Strukturen der mit quantenchemischen Methoden berechneten Acene und Chinone .

Die Geometrien der Acene **83-85** und der Chinone **16** und **67h-69h** wurden auf RIMP2/cc-pVTZ-Niveau^[162, 163] optimiert und nachfolgend zur Berechnung der vertikalen Anregungsenergien auf RICC2/cc-pVTZ-Niveau^[164-169] verwendet. Da die Ergebnisse dieser Rechnungen bei den Chinonen **67h-69h** auf eine erhebliche Beteiligung von CT-Übergängen hindeuten, wurden die vertikalen Anregungsenergien zusätzlich unter Verwendung eines erweiterten Basissatzes auf RICC2/aug-cc-pVTZ (-2f, -2d)-Niveau berechnet. Der aug-cc-pVTZ (-2f, -2d)-Basissatz wurde dabei aus dem ursprünglichen aug-cc-pVTZ-Basissatz^[164-169] durch Eliminierung der beiden f-Funktionssätze an den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen sowie durch Eliminierung der beiden d-Funktionssätze an den Wasserstoffatomen abgeleitet.

In den dimethylen-überbrückten Dihydroacendionen **67h-69h** sind prinzipiell vier Arten von Elektronenanregungen zu erwarten: $n \rightarrow \pi^*$ - sowie $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in der chinoiden Komponente, $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in der aromatischen Komponente und Charge-Transfer-Übergänge zwischen der aromatischen und der chinoiden Komponente. Gleichzeitig können bei geeigneter Symmetrie die HOMOs der aromatischen Komponente mit den LUMOs der chinoiden Komponente über die Norbornadieneinheit durch Homokonjugation in Wechselwirkung treten. Für das benzolartige System **67h** sind dabei zwei Linearkombinationen denkbar, da hier die HOMOs der aromatischen Komponente (wie im Benzol selber) paarweise entartet sind. In den höheren Acenen ist diese Entartung aufgehoben, was zu komplexeren Situationen führt. Die nachfolgende Diskussion beschränkt sich auf die energetisch tieferliegenden Anregungen. Darüber hinaus existieren weitere, höhere Anregungen, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen.

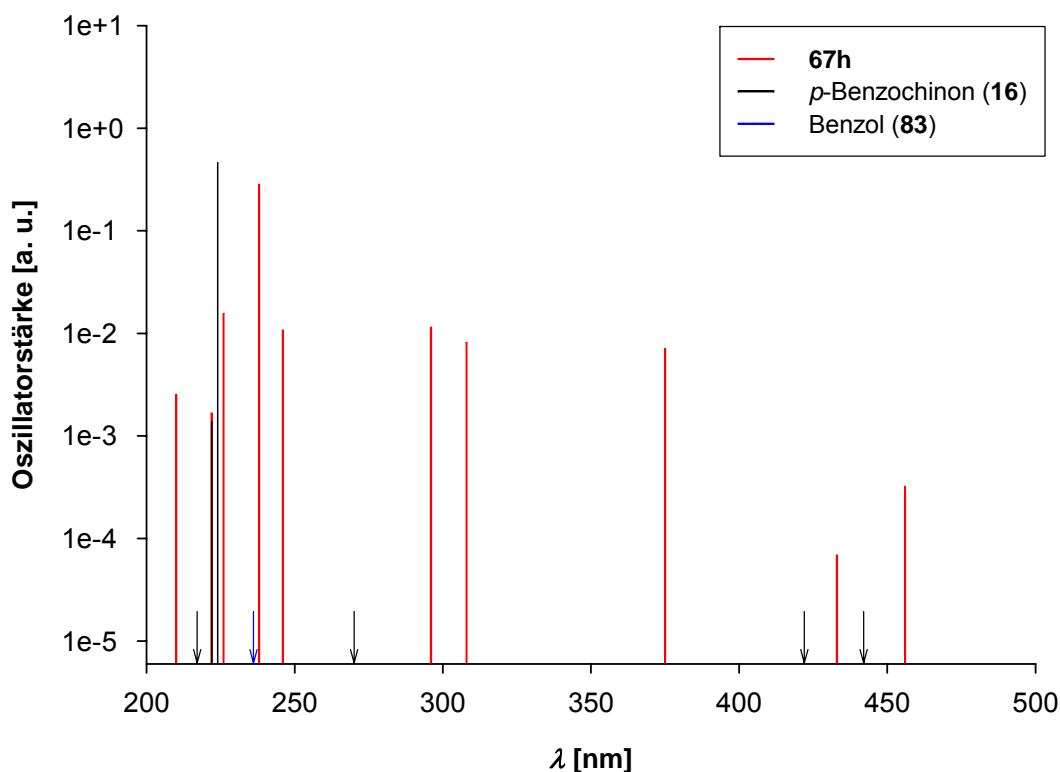


Abbildung 2.87: Berechnete UV/Vis-Linienspektren von **16**, **83** und **67h**. Verbotene Übergänge sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Abbildung 2.87 zeigt die berechneten UV/Vis-Linienspektren von *p*-Benzochinon (**16**), Benzol (**83**) und dem benzonorborenadien-anellierten Chinon **67h**. Für *p*-Benzochinon werden bei 442 nm und 422 nm zwei symmetrieverbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und bei 270 nm ein symmetrieverbotener $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang berechnet, die mit dem experimentellen Spektrum ($\lambda_{\max}(n \rightarrow \pi^*) = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{\max}(\pi \rightarrow \pi^*) = 281 \text{ nm}$)^[117] sehr gut übereinstimmen. Die Elektronenaffinität wird zu 1.56 eV berechnet und liegt damit deutlich unter dem experimentellen Wert von 1.91 eV.^[170]

Im Benzol (**83**) wird bei 236 nm ein symmetrieverbotener^[171] $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang berechnet, der der α -Bande des Benzols zuzuordnen ist und auch hier sehr gut mit dem experimentellen Spektrum ($\lambda_{\max}(\pi \rightarrow \pi^*) = 256 \text{ nm}$)^[117] übereinstimmt. Für die im Benzol aufgrund der D_{6h} Symmetrie entarteten HOMOs werden in den aus technischen Gründen lediglich die D_{2h} Untergruppe verwendenden RICC2-Rechnungen leicht unterschiedliche Ionisierungsenergien berechnet. Diese liegen mit 9.52 eV bzw. 9.55 eV deutlich über dem experimentellen Wert von 9.24 eV.^[171]

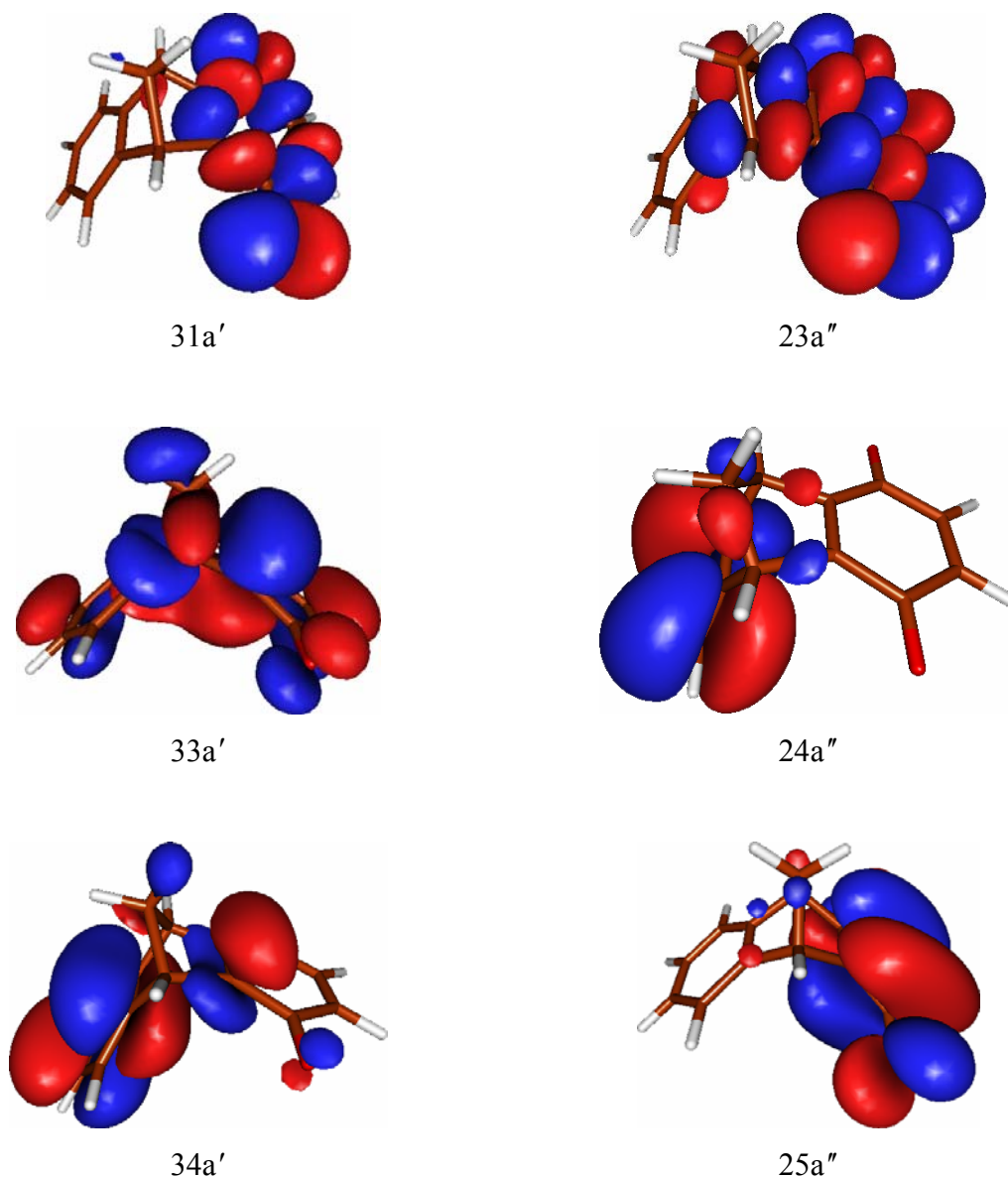


Abbildung 2.88: Ausgewählte Molekülorbitale von **67h**.

Im benzonorbornadien-anellierten Chinon **67h** werden oberhalb von 400 nm wiederum zwei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gefunden, die hier jedoch symmetrieeerlaubt sind und daher im Vergleich zu den entsprechenden Übergängen im *p*-Benzochinon (**16**) an Intensität gewinnen. Die Absorption bei 456 nm entspricht dem Übergang $23a'' \rightarrow 25a''$, die Absorption bei 433 nm dem Übergang $31a' \rightarrow 25a''$ (Abbildung 2.88), wobei das Orbital $25a''$ das LUMO darstellt. Im Bereich zwischen 250 nm und 400 nm sind in **67h** neue Absorptionsbanden zu finden, die in den UV/Vis-Spektren von Benzol (**83**) und *p*-Benzochinon nicht auftreten. In **67h** kann das homokonjugierte Orbital $33a'$ aufgrund geeigneter Symmetrie mit dem Orbital $34a'$ in Wechselwirkung treten. Die Absorption bei 375 nm entspricht dem Übergang

$0.922 \cdot (34a' \rightarrow 25a'') - 0.309 \cdot (33a' \rightarrow 25a'')$, der sich aus der negativen Linearkombination der Orbitale $33a'$ und $34a'$ ergibt. Aus den Orbitalkoeffizienten lässt sich in erster Näherung abschätzen, dass dieser zu etwa 85 % CT-Charakter (Ladungsübertragung vom Benzolsystem auf das Chinonsystem) und zu etwa 10 % Intrachinon- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakter besitzt. Die eindeutige Charakterisierung wird durch die Homokonjugation des Orbitals $33a'$ erschwert und ist Gegenstand laufender Berechnungen. Die Absorption bei 308 nm entspricht dem Übergang $0.900 \cdot (33a' \rightarrow 25a'') + 0.289 \cdot (34a' \rightarrow 25a'')$ mit positiver Linearkombination, der zu etwa 81 % Intrachinon- $\pi \rightarrow \pi^*$ -Charakter und zu etwa 8 % CT-Charakter besitzt. Die Absorption bei 296 nm ist auf den Übergang $24a'' \rightarrow 25a''$, der reinen CT-Charakter besitzt, zurückzuführen.

Tabelle 2.22: Ausgewählte Übergänge im Chinon **67h**.

λ [nm]	Oszillatorstärke [a.u.]	Zusammensetzung	Charakter
456	$3.222 \cdot 10^{-4}$	$23a'' \rightarrow 25a''$	$n_C \rightarrow \pi_C^*$
433	$6.877 \cdot 10^{-5}$	$31a' \rightarrow 25a''$	$n_C \rightarrow \pi_C^*$
375	$7.113 \cdot 10^{-3}$	$0.922 \cdot (34a' \rightarrow 25a'')$ $-0.309 \cdot (33a' \rightarrow 25a'')$	85 % CT $10 \% \pi_C \rightarrow \pi_C^*$
308	$8.166 \cdot 10^{-3}$	$0.900 \cdot (33a' \rightarrow 25a'')$ $+0.289 \cdot (34a' \rightarrow 25a'')$	$81 \% \pi_C \rightarrow \pi_C^*$ 8 % CT
296	$1.146 \cdot 10^{-2}$	$24a'' \rightarrow 25a''$	CT

Indices: A = aromatische Komponente, C = chinoide Komponente

Abbildung 2.89 zeigt die berechneten UV/Vis-Linienspektren von *p*-Benzochinon (**16**), Naphthalin (**84**) und dem naphthonorbornadien-anellierten Chinon **68h**. Für Naphthalin werden bei 281 nm und 259 nm zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge berechnet. Diese sind der α -Bande ($\lambda_{\max} = 318 \text{ nm}$)^[117] und der *p*-Bande ($\lambda_{\max} = 282 \text{ nm}$)^[117] zuzuordnen. Die berechnete Ionisierungsenergie des Naphthalins liegt mit 8.24 eV etwas über dem experimentellen Wert von 8.14 eV.^[172]

Das berechnete UV/Vis-Linienspektrum des naphthonorbornadien-anellierten Chinons **68h** zeigt in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, dass die langwelligste

Absorptionsbande von **68h** im Vergleich zum Chinon **67h** sowohl bathochrom verschoben als auch deutlich intensiver ist. Zurückzuführen ist dies darauf, dass es sich bei diesem Übergang nicht mehr um einen reinen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang handelt. Im Chinon **68h** kommt es zu Konfigurationswechselwirkungen zwischen den Orbitalen $28a''$ und $30a''$ (Homokonjugation im angeregten Zustand), so dass die Absorption bei 460 nm dem Übergang $0.891 \cdot (28a'' \rightarrow 31a'') + 0.293 \cdot (30a'' \rightarrow 31a'')$ in positiver Linearkombination entspricht (Abbildung 2.90) wobei $31a''$ das LUMO darstellt. Dieser Übergang besitzt zu etwa 79 % $n \rightarrow \pi^*$ - und zu 9 % CT-Charakter. Die Absorption bei 375 nm ist auf den Übergang $0.916 \cdot (30a'' \rightarrow 31a'') - 0.294 \cdot (28a'' \rightarrow 31a'')$ in negativer Linearkombination zurückzuführen, der etwa 83 % CT- und 9 % $n \rightarrow \pi^*$ -Charakter besitzt. Die übrigen Übergänge sind in Tabelle 2.23 zusammengefasst.

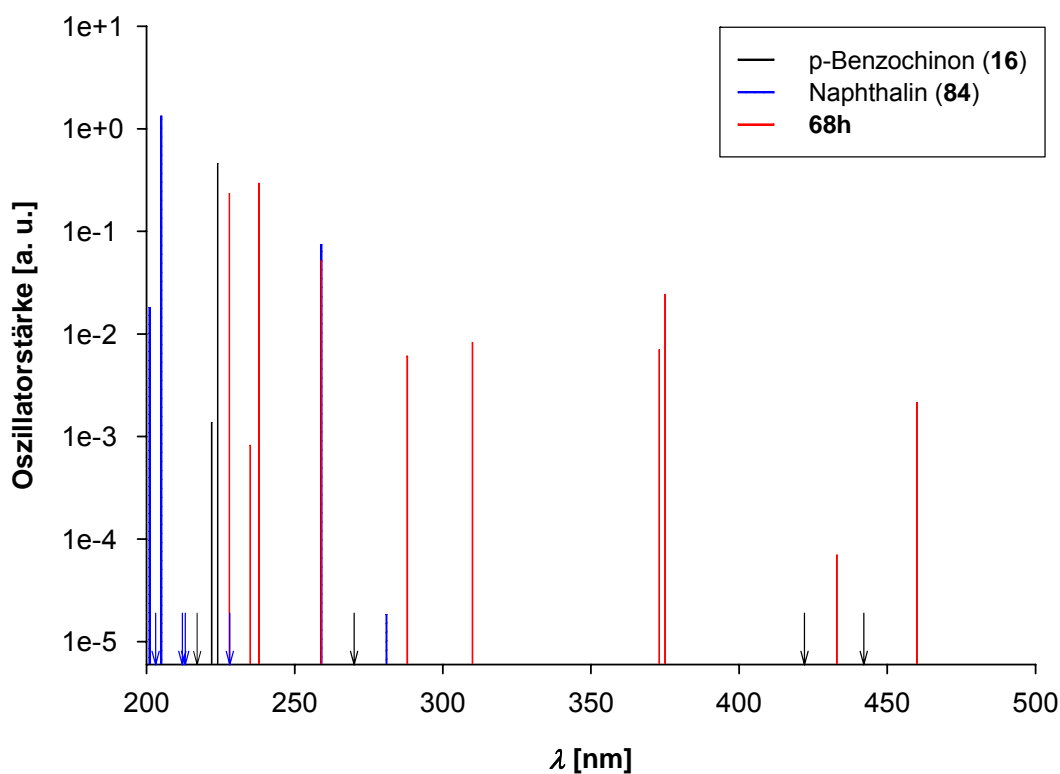


Abbildung 2.89: Berechnete UV/Vis-Linienspektren von **16**, **84** und **68h**. Verbotene Übergänge sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

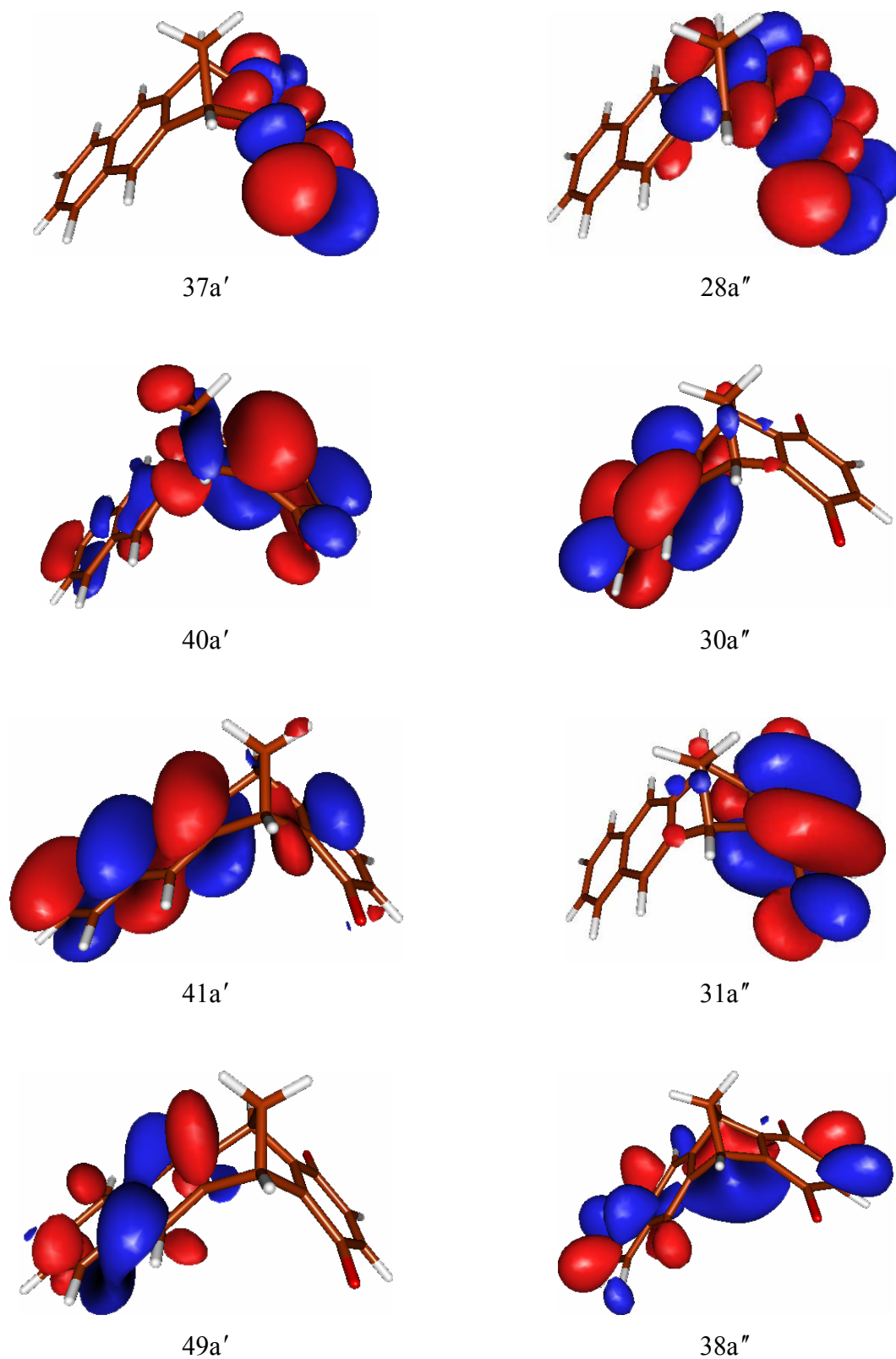


Abbildung 2.90: Ausgewählte Molekülorbitale von 68h.

Tabelle 2.23: Ausgewählte Übergänge im Chinon **68h**.

λ [nm]	Oszillatorstärke [a.u.]	Zusammensetzung	Charakter
460	$2.137 \cdot 10^{-3}$	$0.891 \cdot (28a'' \rightarrow 31a'')$ $+0.293 \cdot (30a'' \rightarrow 31a'')$	79 % $n_C \rightarrow \pi_C^*$ 9 % CT
433	$6.989 \cdot 10^{-5}$	$37a' \rightarrow 31a''$	$n_C \rightarrow \pi_C^*$
375	$2.435 \cdot 10^{-2}$	$0.916 \cdot (30a'' \rightarrow 31a'')$ $-0.294 \cdot (28a'' \rightarrow 31a'')$	83 % CT 9 % $n_C \rightarrow \pi_C^*$
373	$6.992 \cdot 10^{-3}$	$0.881 \cdot (41a' \rightarrow 31a'')$ $-0.408 \cdot (40a' \rightarrow 31a'')$	78 % CT 17 % $\pi_C \rightarrow \pi_C^*$
310	$8.235 \cdot 10^{-3}$	$0.850 \cdot (40a' \rightarrow 31a'')$ $+0.366 \cdot (41a' \rightarrow 31a'')$ $-0.225 \cdot (38a' \rightarrow 31a'')$	72 % $\pi_C \rightarrow \pi_C^*$ 18 % CT
288	$6.083 \cdot 10^{-3}$	$0.565 \cdot (41a' \rightarrow 49a')$ $-0.542 \cdot (30a'' \rightarrow 38a'')$ $-0.277 \cdot (41a' \rightarrow 50a')$ $-0.223 \cdot (30a'' \rightarrow 43a'')$ $+0.213 \cdot (30a'' \rightarrow 41a'')$	$\pi_A \rightarrow \pi_A^*$ (gestört)

Indices: A = aromatische Komponente, C = chinoider Komponente

Abbildung 2.91 zeigt die berechneten UV/Vis-Linienspektren von *p*-Benzochinon (**16**), Anthracen (**85**) und dem anthranorbornadien-anellierten Chinon **69h**. Für Anthracen werden bei 345 nm, 323 nm, 243 nm und 240 nm $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge berechnet, die der *p*-Bande ($\lambda_{\max} = 359$ nm)^[117] und der β -Bande ($\lambda_{\max} = 250$ nm)^[117] zuzuordnen sind. Die für Anthracen berechnete Ionisierungsenergie liegt mit 7.45 eV wiederum ein wenig über dem experimentellen Wert von 7.42 eV.^[173]

Auch das berechnete UV/Vis-Linienspektrum des anthranorbornadien-anellierten Chinons **69h** (Abbildung 2.91) gibt die experimentell gefundene bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von **69h** sehr gut wieder. Dieser Effekt beruht hier ebenfalls auf Konfigurationswechselwirkungen zwischen $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der chinoiden Komponente und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen mit intramolekularem CT-Charakter. Die Absorption bei 479 nm entspricht dem Übergang $0.222 \cdot (35a'' \rightarrow 37a'') + 0.696 \cdot (36a'' \rightarrow 37a'') - 0.629 \cdot (33a'' \rightarrow 37a'')$ ($37a''$ ist das LUMO) (Abbildung 2.92) der zu etwa 53 % CT- und zu

40 % $n \rightarrow \pi^*$ -Charakter besitzt. Die übrigen Übergänge des Chinons **69h** sind in Tabelle 2.24 angegeben.

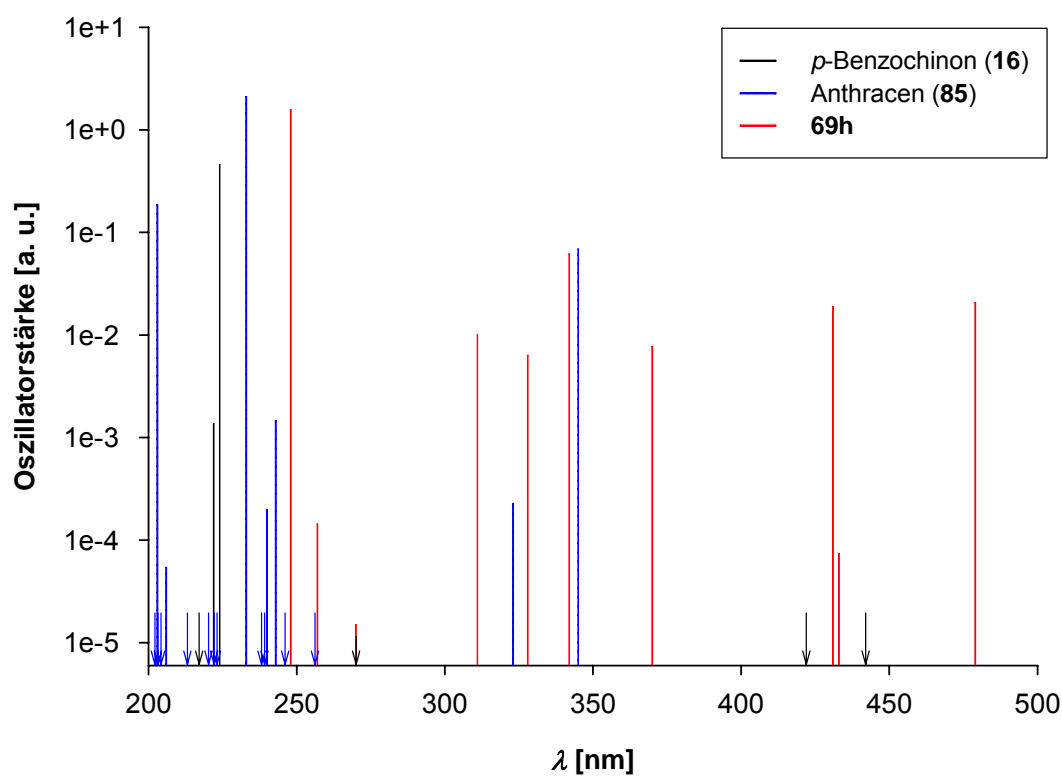


Abbildung 2.91: Berechnete UV/Vis-Linienspektren von **16**, **85** und **69h**. Verbotene Übergänge sind durch einen Pfeil gekennzeichnet.

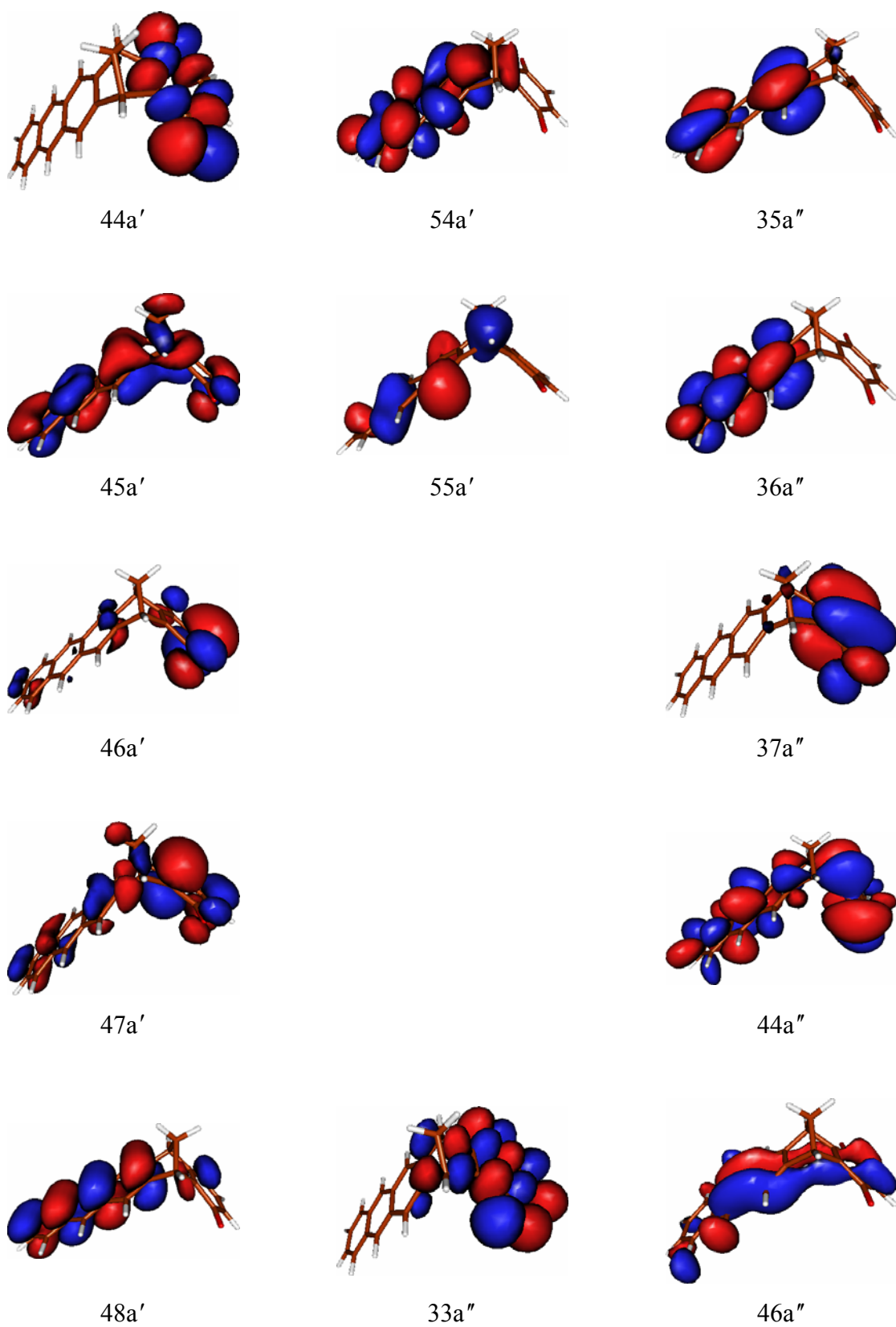


Abbildung 2.92: Ausgewählte Molekülorbitale von **69h**.

Tabelle 2.24: Ausgewählte Übergänge im Chinon **69h**.

λ [nm]	Oszillatorstärke [a.u.]	Zusammensetzung	Charakter
479	$2.080 \cdot 10^{-2}$	$0.222 \cdot (35a'' \rightarrow 37a'')$ $+0.696 \cdot (36a'' \rightarrow 37a'')$ $-0.629 \cdot (33a'' \rightarrow 37a'')$	53 % CT 40 % $n_C \rightarrow \pi_C^*$
433	$7.374 \cdot 10^{-5}$	$44a' \rightarrow 37a''$	$n_C \rightarrow \pi_C^*$
431	$1.889 \cdot 10^{-2}$	$0.694 \cdot (33a'' \rightarrow 37a'')$ $+0.649 \cdot (36a'' \rightarrow 37a'')$	48 % $n_C \rightarrow \pi_C^*$ 42 % CT
370	$7.752 \cdot 10^{-3}$	$0.837 \cdot (48a' \rightarrow 37a'')$ $-0.497 \cdot (47a' \rightarrow 37a'')$	70 % CT 25 % $\pi_C \rightarrow \pi_C^*$
342	$6.201 \cdot 10^{-2}$	$0.928 \cdot (36a'' \rightarrow 54a')$ $+0.229 \cdot (36a'' \rightarrow 55a')$	$\pi_A \rightarrow \pi_A^*$
328	$6.364 \cdot 10^{-3}$	$0.664 \cdot (48a' \rightarrow 54a')$ $+0.523 \cdot (36a'' \rightarrow 44a'')$ $-0.239 \cdot (36a'' \rightarrow 46a'')$	$\pi_A \rightarrow \pi_A^*$
311	$1.004 \cdot 10^{-2}$	$0.762 \cdot (47a' \rightarrow 37a'')$ $+0.422 \cdot (48a' \rightarrow 37a'')$ $-0.331 \cdot (46a' \rightarrow 37a'')$ $+0.278 \cdot (45a' \rightarrow 37a'')$	69 % $\pi_C \rightarrow \pi_C^*$ 26 % CT

Indices: A = aromatische Komponente, C = chinoide Komponente

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die berechneten UV/Vis-Spektren der Chinone **67h-69h** die experimentellen Bandenlagen qualitativ korrekt wiedergeben. Da die verwendete quantenchemische Methode die Ionisierungsenergien von Benzol, Naphthalin und Anthracen über-, sowie die Elektronenaffinität von *p*-Benzochinon unterschätzt, werden aufgrund der Beteiligung von CT-Wechselwirkung die entsprechenden Absorptionsbanden quantitativ sicherlich zu kurzweilig berechnet. Der dabei zu erwartende Fehler ist allerdings schwer zu quantifizieren, da die berechneten Werte für die Elektronenaffinitäten und die Ionisierungsenergien aus getrennten RICC2-Rechnungen der Grundzustände der geladenen Molekülhälften stammen und (aufgrund von Konvergenzproblemen) nicht aus RICC2-Rechnungen der CT-Übergänge zwischen den Molekülhälften bei unendlich großem Abstand.

Die in den Chinonen **67h-69h** mit zunehmender Anzahl der Ringe im aromatischen System auftretende bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande beruht auf einer zunehmenden Konfigurationswechselwirkung zwischen $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der chinoiden Komponente und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen mit intramolekularem CT-Charakter. Für die angeregten Zustände lässt sich diese Konfigurationswechselwirkung als “through-bond“-Homokonjugation interpretieren, wobei ähnliche homokonjugative Wechselwirkungen bereits von Iwamura und Makino^[174] für das Triptycen-Chinhydron **86** postuliert wurden.

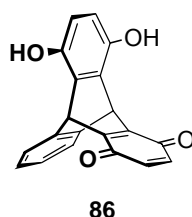


Abbildung 2.93: Triptycen-Chinhydron nach Iwamura und Makino.^[174]

Der in den Chinonen **67h-69h** zunehmende CT-Charakter der jeweils langwelligsten Absorptionsbande steht im Einklang mit dem von Benzol über Naphthalin hin zum Anthracen abnehmenden Redoxpotential gegenüber *p*-Benzochinon, das sich auch in den CT-Absorptionsbanden der intermolekularen CT-Komplexe *p*-Benzochinon@Naphthalin ($\lambda_{\text{max}} = 373 \text{ nm}$)^[175] und *p*-Benzochinon@Anthracen ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$)^[175] widerspiegelt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der bathochromen Verschiebung der jeweils langwelligsten Absorptionsbande in den molekulareren Klammern **9h** und **13h** sowie im *anti*-konfigurierten Klammerderivat **65h** der gleiche Mechanismus zugrunde liegt wie in den Chinonen **67h-69h**.

3 Zusammenfassung und Ausblick

3.1 Molekulare Anthracenklammern mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit

Die neuartigen molekularen Anthracenklammern **13b-d** mit zentraler Benzol-“Spacer“-Einheit konnten über die *o*-Chinodimethan-Route^[87] ausgehend von dem bekannten Bisdienophil **15b**^[76, 77, 86] und 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol^[94, 95] synthetisiert werden.

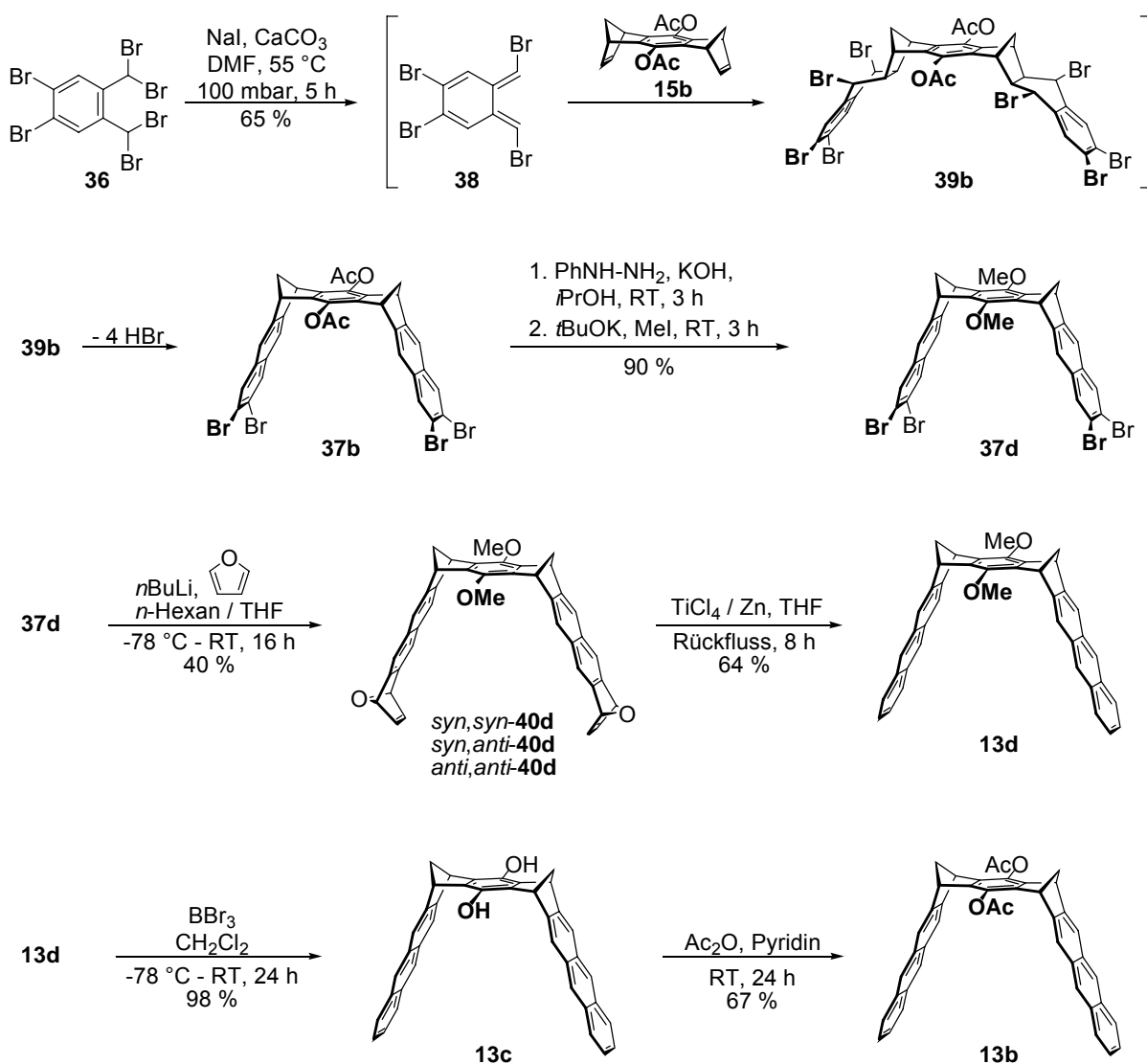


Abbildung 3.1: Synthese der molekularen Anthracenklammern **13b-d** über die *o*-Chinodimethan-Route.

Die supramolekularen Eigenschaften der Anthracenklammern **13b-d** wurden durch die Bestimmung ihres Assoziationsverhaltens gegenüber neutralen und kationischen aromatischen sowie chinoiden Substraten mittels ^1H -NMR-Titrationsen untersucht. Alle bisher untersuchten Substrate die mit den Klammern **13b-d** Komplexe bilden sind elektronenarm und besitzen eine zu **13b-d** komplementäre elektrostatische Potentialoberfläche (EPS).

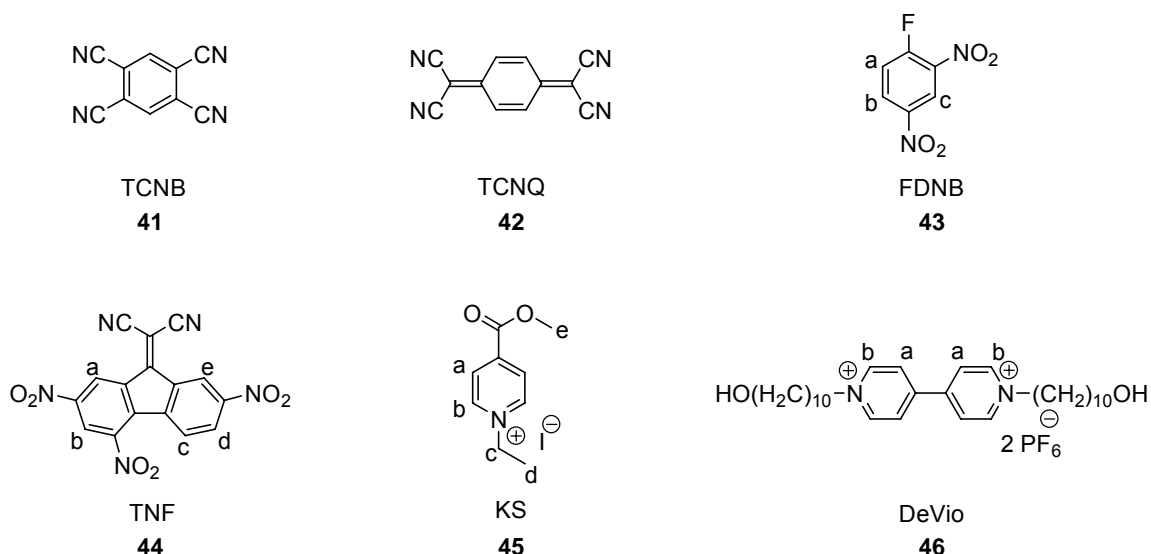


Abbildung 3.2: Strukturen der Substratmoleküle die mit den Anthracenklammern **13b-d** Rezeptor-Substrat-Komplexe bilden.

Die Kristallstrukturanalysen der Anthracenklammer **13d** und des Komplexes **41@13c** zeigen, dass während der Komplexbildung eine Kontraktion der Anthracen-Seitenwände des Rezeptors stattfindet. Die dazu notwendige Bindungswinkeldeformationsenergie der Norbornadieneinheiten beträgt nach Kraftfeldrechnungen (MMFF94)^[83, 84] etwa 4.8 kcal/mol und wird durch die Ausbildung attraktiver π - π -Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat überkompensiert.

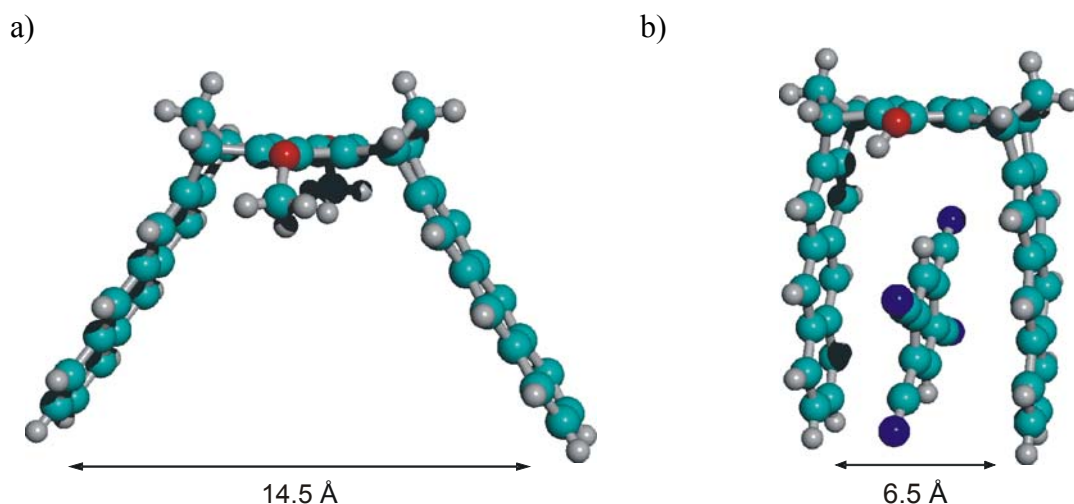


Abbildung 3.3: Kristallstruktur von a) der "leeren" Anthracenklammer **13d** und b) des Komplexes **41@13c**.

Die Anthracenklammern **13b-d** bilden deutlich stabilere Komplexe mit den bisher untersuchten Substraten als die entsprechenden Naphthalinklammern **9b-d** (Tabelle 3.1). Dies kann auf die größere van-der-Waals-Kontaktfläche der Anthraceneinheiten von **13b-d** gegenüber den Naphthalineinheiten von **9b-d** zurückgeführt werden.

Mit TCNB (**41**) und TNF (**44**) bilden die Anthracenklammern **13b-d** farbige CT-Komplexe. Gegenüber den TCNB-Komplexen der Naphthalinklammern **9b,c** ist die CT-Bande der Komplexe **41@13b,c** bathochrom verschoben.

Im Rahmen einer Kooperation wurden von Dr. Filippo Marchioni im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alberto Juris an der Universität von Bologna die fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften der Klammer **13c** und des Komplexes **41@13c** untersucht. Die isolierten Spezies **13c** und **41** fluoreszieren aus ihren angeregten Singulett-Zuständen. Im Komplex **41@13c** wird die Fluoreszenz von Rezeptor und Substrat durch den neuen CT-Zustand vollständig gelöscht, sodass nur die CT-Fluoreszenz des Komplexes **41@13c** beobachtet wird. Damit ist das Addukt **41@13c** das erste Beispiel eines Rezeptor-Substrat-Komplexes, das CT-Fluoreszenz zeigt.^[82, 105]

Tabelle 3.1: Vergleich der Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}] der Anthracenklammern **13b-d** mit denen der entsprechenden Naphthalinklammern **9b-d**,^[76, 77] in $CDCl_3$.^[80, 105]

Substrat	Rezeptor 13b $K_a^{a)}$	Rezeptor 13c $K_a^{a)}$	Rezeptor 13d $K_a^{a)}$
TCNB (41)	690	12800	220
TCNQ (42)	130	640	40
FDNB (43)	20	30	10
TNF (44)	570	4900	270
KS (45)	360	2300	90
DeVio (46)	120 ^{c)}	70 ^{c)}	< 10 ^{c)}

Substrat	Rezeptor 9b $K_a^{b)}$	Rezeptor 9c $K_a^{b)}$	Rezeptor 9d $K_a^{b)}$
TCNB (41)	140	2200	< 10
TCNQ (42)	30	140	k. K.
FDNB (43)	30	-	k. K.
TNF (44)	-	50	-
KS (45)	140	1100	k. K.

^{a)} gemessen bei 25 °C, ^{b)} gemessen bei 21 °C, ^{c)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1, - = bisher nicht untersucht, k. K. = keine Komplexbildung nachweisbar.

3.2 Molekulare Anthracenklammern mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit

Die Synthese der molekularen Anthracenklammer **14d** mit zentraler Naphthalin-“Spacer“-Einheit erfolgte analog zur Synthese der Anthracenklammer **13d** ausgehend von dem bekannten Bisdienophil **55d**^[68, 86] und 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol.^[94, 95]

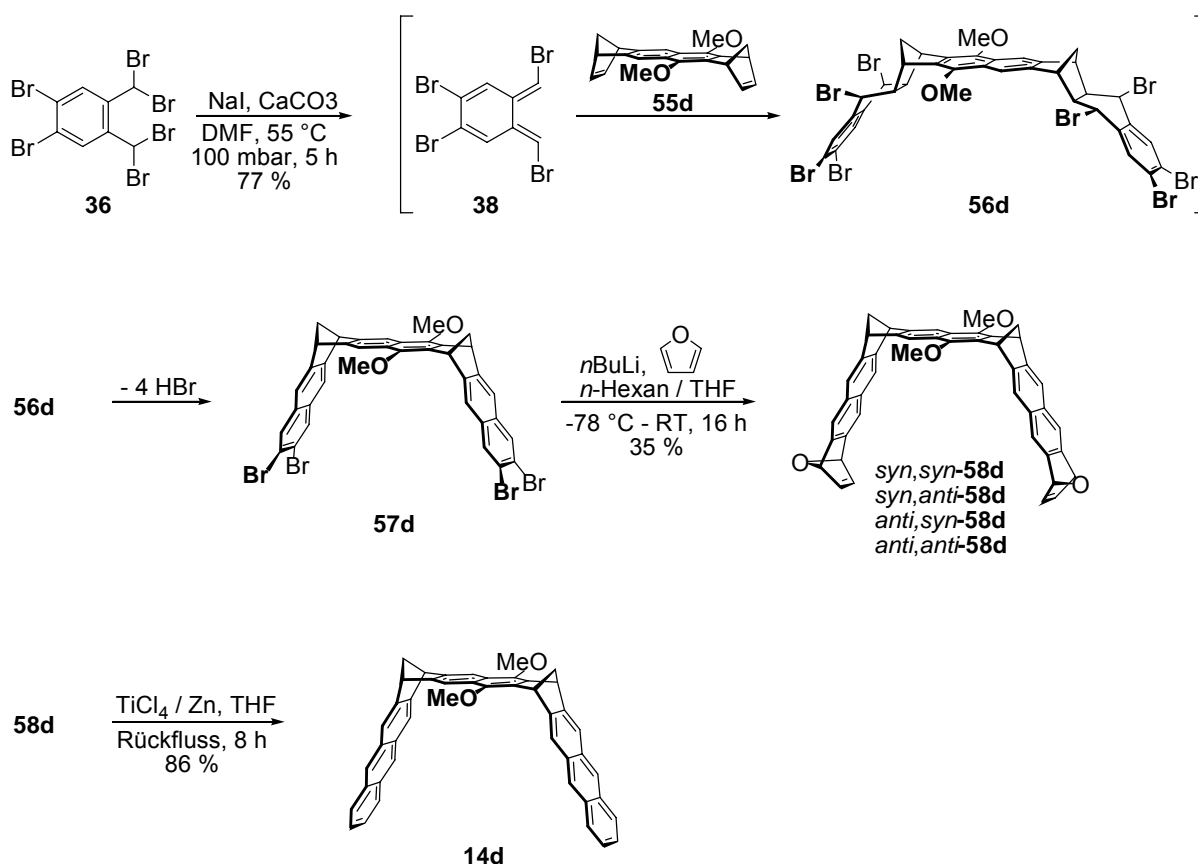


Abbildung 3.4: Synthese der molekularen Anthracenklammern **14d** über die *o*-Chinodimethan-Route.

Die Rezeptoreigenschaften der molekularen Anthracenklammer **14d** mit Naphthalin-“Spacer“-Einheit wurden, analog zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammern **13b-d** mit Benzol-“Spacer“-Einheit, durch Untersuchung ihres Assoziationsverhalten gegenüber den in Abbildung 3.2 gezeigten Substraten mittels ¹H-NMR-Titrations ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Klammer **14d** mit den sterisch weniger

anspruchsvollen Substraten TCNB (**41**), TCNQ (**42**), KS (**45**) und DeVio (**46**) stabilere Komplexe bildet als **13d**, während die sterisch anspruchsvollen Substrate TNF (**44**) und FDNB (**43**) deutlich schwächer gebunden werden. Nach “Molecular-Modeling“-Studien ist dies darauf zurückzuführen, dass die sterisch weniger anspruchsvollen Substrate im Fall der Klammer **14d** parallel zur zentralen Naphthalin-“Spacer“-Einheit gebunden werden, wodurch die energetisch ungünstige Kontraktion der Anthracen-Seitenwände im Komplex entfällt.

Tabelle 3.2: Vergleich der Assoziationskonstanten K_a [M^{-1}] ($CDCl_3$, 25°C) der Naphthalin-Anthracenklammer **14d** mit denen der Benzol-Anthracenklammer **13d**.

Substrat	Rezeptor 14d K_a	Rezeptor 13d K_a
TCNB (41)	480 (RS) 120 (R ₂ S)	220
TCNQ (42)	150	40
FDNB (43)	5	10
TNF (44)	60	270
KS (45)	200	90
DeVio (46)	15 ^{a)}	< 10 ^{a)}

^{a)} Lösungsmittel: $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1:1.

Aufgrund der Größe ihrer Kavität ist die Naphthalin-Anthracenklammer **14d** zur Komplexierung großer, sphärischer Substrate geeignet. Mit C_{60} bildet **14d** aufgrund der größeren van-der-Waals-Kontaktfläche einen deutlich stabileren Komplex als die Naphthalin-Naphthalinklammer **10b** ($K_a = 110$ für $C_{60}@14d$ gegenüber $K_a = 40$ für $C_{60}@10b$). Der Komplex $C_{60}@14d$ konnte im ESI-Massenspektrum nachgewiesen werden.

3.3 Wasserlösliche molekulare Anthracenklammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit

Die Wasserlöslichkeit der Anthracenklammern des Typs **13** konnte durch das Einführen von hydrophilen Phosphonat-Substituenten erreicht werden. Die Reaktion des Hydrochinons **13c** mit zwei Moläquivalenten Methylphosphonsäuredichlorid liefert nach wässriger Aufarbeitung die freie Methylphosphonsäure **13e**, die durch Zusatz einer äquimolaren Stoffmenge an Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid bzw. Lithiumhydroxid in die wasserlöslichen Salze **13f** und **13g** überführt werden kann.

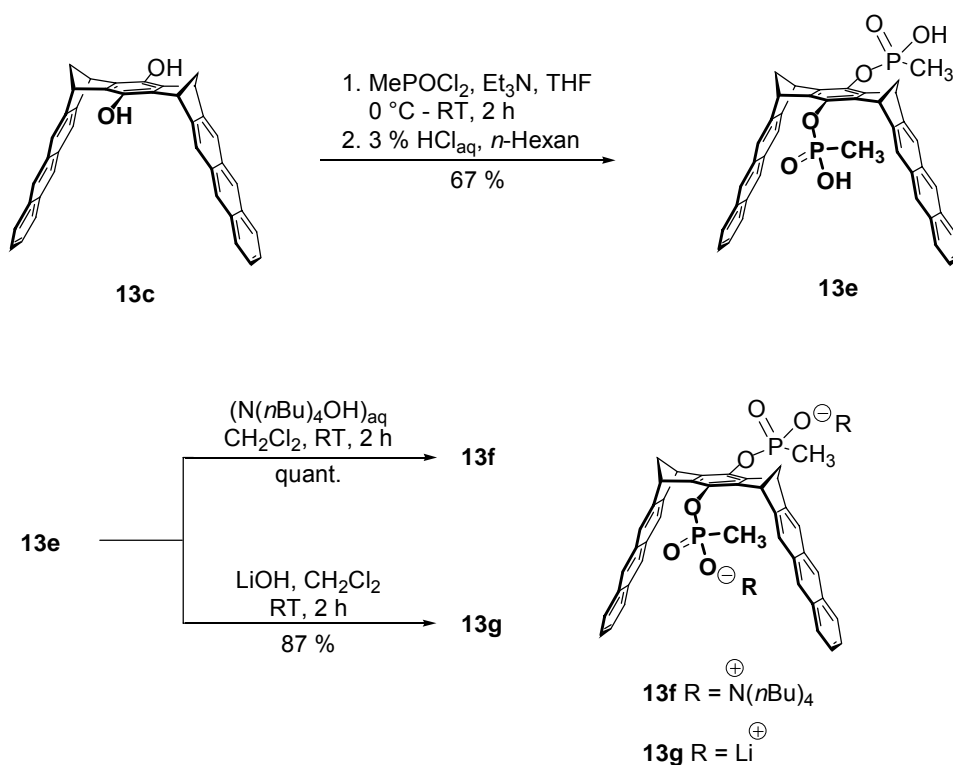


Abbildung 3.5: Synthese der wasserlöslichen phosphonat-substituierten Anthracenklammern **13f-g**.

Die Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** wurden gegenüber *N*-Methylnicotinamid (**64**) sowohl in Methanol- d_4 als auch in D_2O mittels ^1H -NMR-Titrations untersucht. In Methanol beträgt die Assoziationskonstante des Komplexes **64@13g** $K_a = 10400 \text{ M}^{-1}$. In Wasser wurde die Eigenassoziation der Anthracenklammer **13g**

in Form von Dimerisierung beobachtet. Durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Titrations wurden die Eigenassoziationskonstante ($K_a = 160000 \text{ M}^{-1}$), die Eigenassoziationsenthalpie ($\Delta H = -13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und die Eigenassoziationsentropie ($\Delta S = -7.1 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) bestimmt. Die Assoziationskonstante des Komplexes **64@13g** in Wasser ($K_a = 85000 \text{ M}^{-1}$) konnte ebenfalls zusammen mit der Assoziationsenthalpie ($\Delta H = -8.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Assoziationsentropie ($\Delta S = -5.1 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Titrations bestimmt werden. Die erhaltenen thermodynamischen Daten deuten sowohl für die Eigenassoziation von **13g** als auch für die Komplexbildung von **64@13g** auf einen erheblichen Beitrag nichtklassischer hydrophober Wechselwirkungen hin. Aus den ermittelten Assoziationskonstanten K_a konnte das vollständige Gibbs-Enthalpiediagramm für das System **64@13g** in Wasser konstruiert werden.

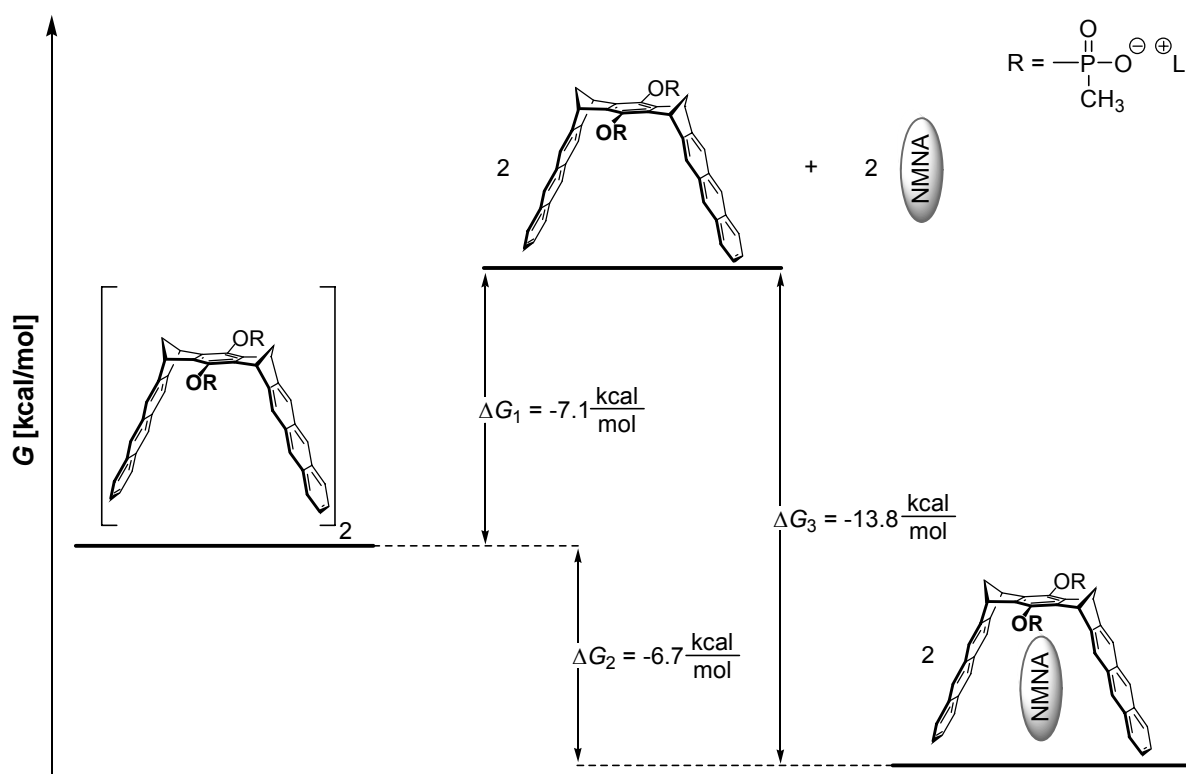


Abbildung 3.6: Gibbs-Enthalpiediagramm für das System **64@13g** in Wasser.

3.4 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von Chinonklammern und strukturverwandten Chinonen

Die Chinonklammern **9h** und **13h** konnten durch Oxidation der Hydrochinon-Vorstufen **9c** und **13c** mit DDQ synthetisiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Anthracenklammer **13h** eine für substituierte Chinone ungewöhnliche, dunkelblaue Farbe besitzt.

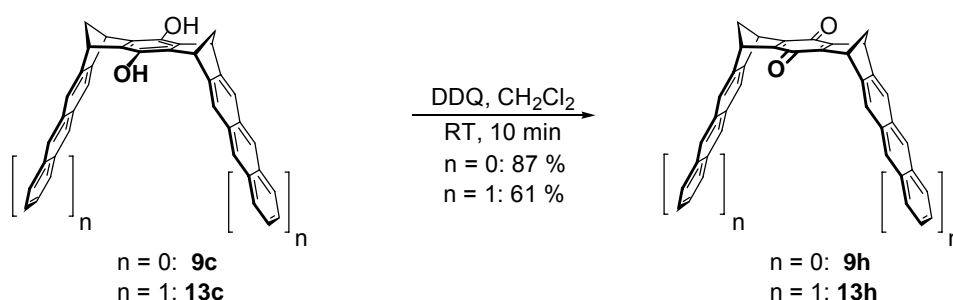


Abbildung 3.7: Synthese der Chinonklammern **9h**^[77] und **13h**.

Um zu klären, ob für die ungewöhnliche Blaufärbung des Chinons **13h** die konvex-konkave Topologie des Klammergerüsts relevant ist, wurden die homologen Chinone **67h-69h**, die sich durch eine systematische Variation der Aren-Einheiten auszeichnen, synthetisiert und UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert.

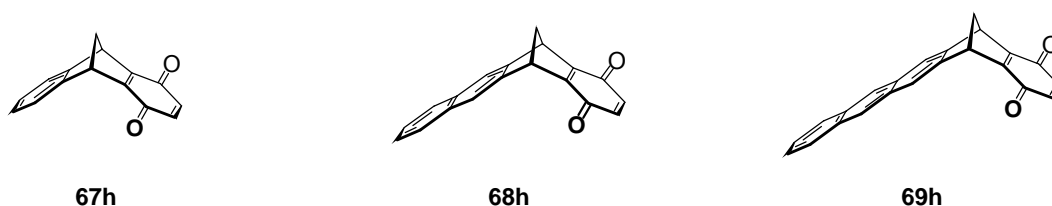


Abbildung 3.8: Strukturen der Chinone **67h**, **68h** und **69h**.

Dabei zeigte sich, dass die langwelligste Absorptionsbande sowohl bei den Klammern **9h** und **13h** als auch bei den Chinonen **67h-69h** mit zunehmender Anzahl der Benzolringe im aromatischen System bathochrom verschoben wird. Quantenchemische Berechnungen der vertikalen Anregungsenergien auf hohem theoretischen Niveau zeigen, dass dieser Effekt auf einer zunehmenden Konfigurationswechselwirkung zwischen $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der chinoiden Komponente und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen mit intramolekularem CT-Charakter beruht.

3.5 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und hinsichtlich ihrer supramolekularen Eigenschaften untersuchten Rezeptoren sind sehr gut zur molekularen Erkennung elektronenarmer neutraler und kationischer aromatischer sowie chinoider Substrate geeignet. Die Untersuchungen der Rezeptoreigenschaften der Anthracenklammer **13g** gegenüber *N*-Methylnicotinamid in Wasser deuten auf ein großes Rezeptorpotential gegenüber biologisch relevanten Molekülen, wie z. B. NAD^+ (**87**), NADP (**88**) und SAM (**89**), unter physiologischen Bedingungen hin. In zukünftigen Arbeiten sollte daher ein Screening des Substratspektrums der Anthracenklammer **13g** in wässriger Lösung durchgeführt und potentielle Substrate in Bindungsstudien eingehend untersucht werden. Außerdem sollte der Einfluss der Anthracenklammer **13g** auf enzymatische Reaktionen, an denen NAD^+ und SAM als Cofaktoren beteiligt sind, untersucht werden.

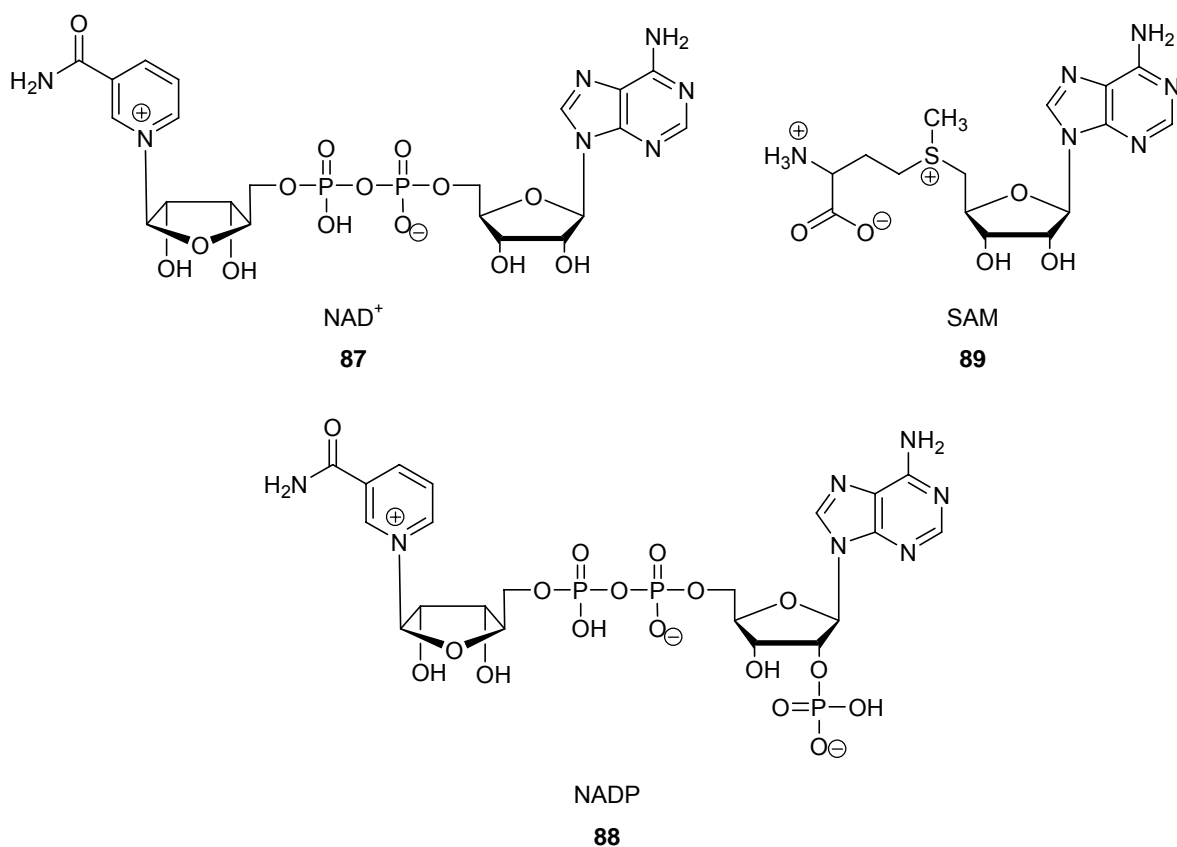


Abbildung 3.9: Strukturen von NAD^+ (**87**), NADP (**88**) und SAM (**89**).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine experimentelle Methoden

Lösungsmittel:

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Bei Bedarf wurden die Lösungsmittel nach den üblichen, in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet.

Thermolysen:

Die zu 2/3 mit Lösung gefüllten Glasampullen wurden nach folgender Prozedur von Sauerstoff befreit: Die gefüllte Glasampulle wurde zunächst nach Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Isopropanol/Trockeneis-Kältemischung im Ölpumpenvakuum evakuiert. Dann wurde der Zugang zur Vakuumpumpe abgesperrt, die Kühlung entfernt und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Ampulle mit Argon beschickt, der Zugang verschlossen und der Vorgang erneut durchgeführt. Zuletzt wurde die gekühlte, evakuierte Ampulle abgeschmolzen.

Chromatographie:

Die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit Hilfe von DC-Platten Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey und Nagel durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Anfärben in einer Iod-Kammer. Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.0063-0.2 mm) der Firma Fluka als stationäres Phasenmaterial verwendet.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden unter Verwendung eines Mikroskop-Heiztisches (Reichert Thermovar) bestimmt und unkorrigiert angegeben.

4.2 Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie:

Für selbständige NMR-Messungen stand ein Varian Gemini XL 200 zur Verfügung. Die ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente zur Charakterisierung der neu synthetisierten Verbindungen wurden an einem Bruker DRX 500 von Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann durchgeführt. Die Strukturaufklärung erfolgte durch die Aufnahme eindimensionaler Spektren (^1H , ^{13}C , DEPT) und durch Anwendung von ^1H , ^1H -COSY- und ^{13}C , ^1H -COSY-2D-Experimenten. Die chemischen Verschiebungen wurden in δ -Werten relativ zu Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Als Referenzsignal diente bei ^1H -NMR-Spektren der undeuterte Anteil des jeweils verwendeten Lösungsmittels und bei ^{13}C -Spektren das Signal des Lösungsmittels. Signalmultiplizitäten wurden wie folgt gekennzeichnet: (s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quadruplett, (m) Multiplett, (dd) Dublett von Dubletts, (dt) Dublett von Triplets, (dq) Dublett von Quadrupletts, (dm) Dublett von Multipletts. Die Stereochemie unterscheidbarer ^1H -Kerne an einem Kohlenstoffatom wurde durch die Buchstaben i (innen) und a (außen) gekennzeichnet. Die Festkörper-NMR-Experimente wurden von Herrn Dr. Torsten Schaller an einem Bruker DRX 300 (^{13}C -NMR) bzw. Bruker DRX 500 (^1H -NMR) durchgeführt. Die ^{13}C -Messungen erfolgten unter Verwendung eines 4 mm Probenkopfes im CP/MAS-Experiment. Als sekundärer Standard wurde die Carbonylresonanz von Glycin verwendet. Die ^1H -Messungen erfolgten unter Verwendung eines 2.5 mm Probenkopfes im MAS-Experiment. Als sekundärer Standard wurde die Protonenresonanz von Adamantan verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden in δ -Werten relativ zu Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) angegeben.

IR-Spektren:

Die Anfertigung von IR-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Bio-Rad FTS 135 Spektrometers. Die Spektren wurden in diffuser Reflexion auf KBr-Presslingen aufgenommen.

UV/Vis-Spektren:

Die Anfertigung der UV/Vis-Spektren erfolgte entweder unter Verwendung eines Dioden-Array-Spektrometers Tidas FG/Cosytec/RS 422 der Firma J&M oder eines Cary 300 Bio Spektrometers der Firma Varian. Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm vermessen. Die im Rahmen der Kooperation mit Prof. Dr. Alberto Juris an der Universität von Bologna durchgeführten UV/Vis-Messungen erfolgten unter Verwendung eines λ 16 Spektrometers der Firma Perkin-Elmer.

Fluoreszenz-Spektren:

Die Anfertigung der Fluoreszenz-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Spektrofluorimeters Fluoroscanner FL 3095 der Firma J&M. Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm vermessen. Die im Rahmen der Kooperation mit Prof. Dr. Alberto Juris an der Universität von Bologna durchgeführten Fluoreszenz-Messungen erfolgten unter Verwendung eines Perkin-Elmer LS-50 Spektrofluorimeters. Die Fluoreszenz-Lebenszeiten wurden an einem Edinburgh 199 Photonenzählungssystem gemessen.

Massenspektren:

Die Massenspektren mit Elektronenstoßionisation (Direkteinlass, 70 eV) in niedriger (MS) und hoher Auflösung (HR-MS) wurden von Herrn Klaus Kowski unter Verwendung eines VG ProSpec 3000 Massenspektrometers (Fison Instruments) angefertigt. Die Massenspektren mit Elektrospray-Ionisation (ESI) wurden von Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow unter Verwendung eines Bruker BioTOF II-Massenspektrometers angefertigt.

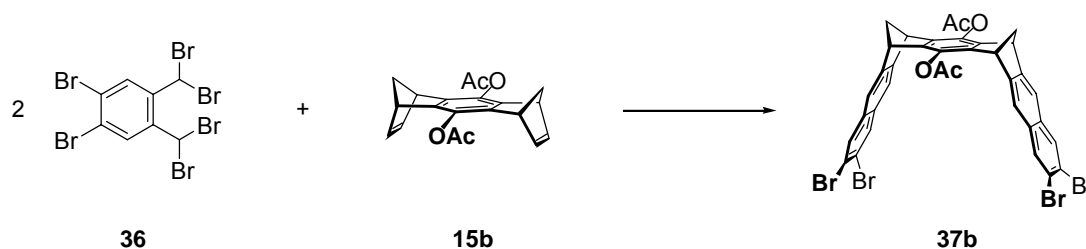
Kristallstrukturanalysen:

Die Kristallstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Roland Boese an der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen, von Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser ermittelt. Die verwendeten Diffraktometer sowie experimentelle Details sind zusammen mit den Kristalldaten in Kapitel 4.5 angegeben.

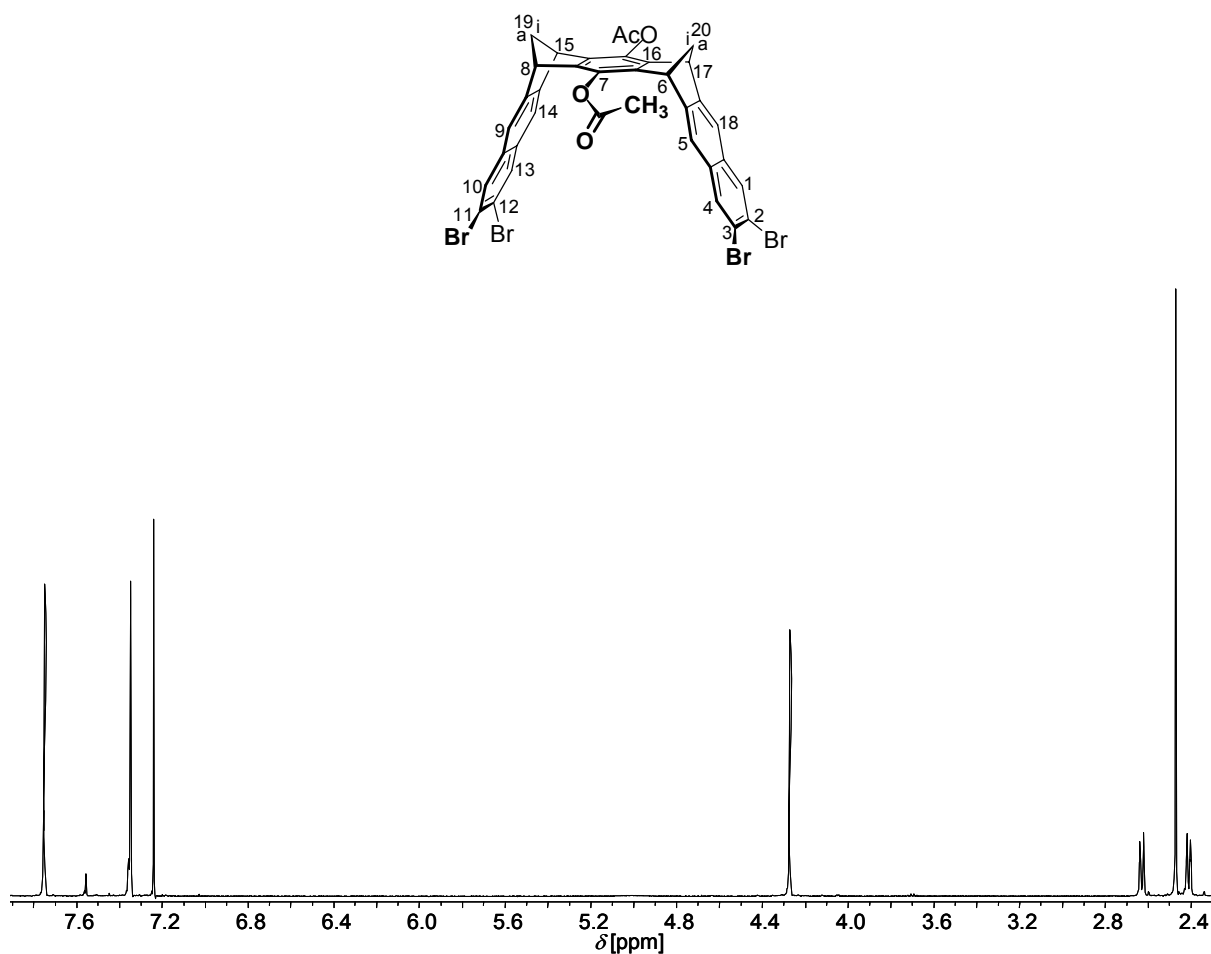
4.3 Synthesen

4.3.1 Synthese der molekularen Anthracenklammern mit zentraler Benzol- “Spacer“-Einheit

Synthese von 7,16-Diacetoxy-2,3,11,12-tetrabrom-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (**37b**)



Die Mischung aus 4 g (12.41 mmol) des Bisdienophils **15b**,^[76, 86] 56 g (96.62 mmol) 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibromomethyl)benzol (**36**),^[94, 95] 92 g (613.78 mmol) wasserfreiem NaI, 20 g (199.82 mmol) wasserfreiem CaCO₃ und 300 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wird für 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension unter Anlegen von Vakuum bei 100 mbar für die Dauer von 5 h bei 55 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit einer vorgeschalteten KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 1200 g Eis gegossen, das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen einer gesättigten wässrigen NaHSO₃-Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun bis hellgelb) und anschließend dreimal mit je 200 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst durch Filtration von noch vorhandenen Calciumsalzen befreit, mit 200 mL einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung und nachfolgend fünfmal mit je 400 mL Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand (Hauptbestandteile sind 2,3,6,7-Tetrabrombenzocyclobuten und **37b**) durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Es werden so 6.76 g (8.07 mmol) der Klammer **37b** in Form eines hellbraunen Feststoffs, Smp. > 300 °C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 65 %.



37b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.41 (d, 2 H, $^2J(19\text{i-H}, 19\text{a-H}) = 8$ Hz, 19a-H, 20a-H), 2.47 (s, 6 H, - CH_3), 2.63 (d, 2 H, 19i-H, 20i-H), 4.27 (s, 4 H, 6-H, 8-H, 15-H, 17-H), 7.51 (s, 4 H, 1-H, 4-H, 10-H, 13-H), 7.75 (s, 4 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H).

37b: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20.84 (q, - CH_3), 48.01 (d, C-6, C-8, C-15, C-17), 64.59 (t, C-19, C-20), 119.03 (d, C-5, C-9, C-14, C-18), 121.02 (s, C-2, C-3, C-11, C-12), 131.75 (d, C-1, C-4, C-10, C-13), 131.86 (s, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 137.28 (s, C-7, C-16), 140.43 (s, C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 147.21 (s, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a), 168.44 (s, C=O).

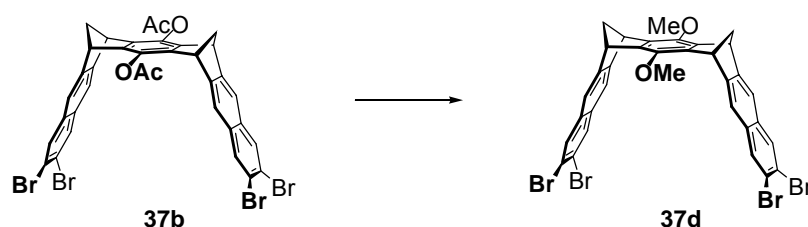
37b: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3014 (C-H), 2991 (C-H), 2939 (C-H), 1765 (C=O), 1205 (C-O).

37b: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 275 (4.37), 286 (4.28), 319 (3.53), 334 (3.57).

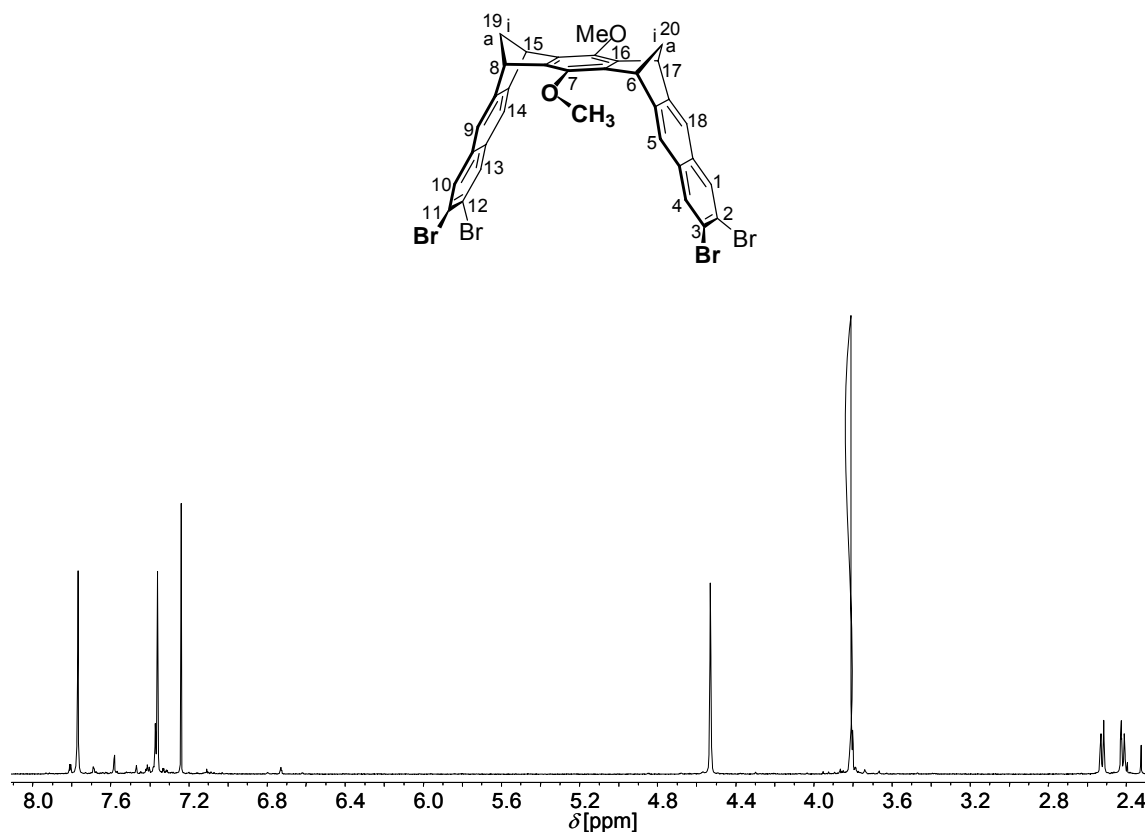
37b: MS (70 eV): m/z (%) = 838 (74) [M^+], 796 (34) [$M^+ - CH_2CO$], 754 (100) [$M^+ - 2CH_2CO$], 43 (90) [CH_3CO^+]; Isotopenmuster: m/z (%) = 834 (17), 836 (66), 838 (100), 840 (69), 842 (20).

37b: HR-MS (70 eV): m/z = 833.825 gefunden; 833.822 berechnet für $C_{36}H_{22}O_4Br_4$.

Synthese von 2,3,11,12-Tetrabrom-7,16-dimethoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (**37d**)



Die Suspension aus 6 g (7.16 mmol) der Klammer **37b**, 800 mg (7.39 mmol) Phenylhydrazin und 3 g (53.47 mmol) fein gemörsertem KOH in 250 mL Isopropanol wird für 3 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Anschließend werden der Reaktionsmischung unter Rühren 1.2 g (10.69 mmol) Kalium-*tert.*-Butanolat und nachfolgend 6 mL (96.37 mmol) Methyljodid zugefügt. Die Suspension wird für weitere 3 h unter Argon gerührt und nachfolgend unter starkem Rühren mit 500 mL 1 M HCl versetzt, woraufhin sich ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird über eine G3-Fritte vom Lösungsmittel befreit, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Der bräunliche Feststoff wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform/*n*-Hexan 3:1) gereinigt. Man erhält so 5.04 g (6.44 mmol) der Klammer **37d** als farblosen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 90 %.



37d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.40 (d, 2 H, $^2J(19\text{i-H}, 19\text{a-H}) = 8$ Hz, 19a-H, 20a-H), 2.53 (d, 2 H, 19i-H, 20i-H), 3.80 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.52 (s, 4 H, 6-H, 8-H, 15-H, 17-H), 7.36 (s, 4 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H), 7.76 (s, 4 H, 1-H, 4-H, 10-H, 13-H).

37d: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.55 (d, C-6, C-8, C-15, C-17), 61.31 (q, $-\text{OCH}_3$), 63.87 (t, C-19, C-20), 118.28 (d, C-5, C-9, C-14, C-18), 121.01 (d, C-2, C-3, C-11, C-12), 131.67 (d, C-1, C-4, C-10, C-13), 131.89 (s, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 139.30 (s, C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 145.51 (s, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a), 148.76 (s, C-7, C-16).

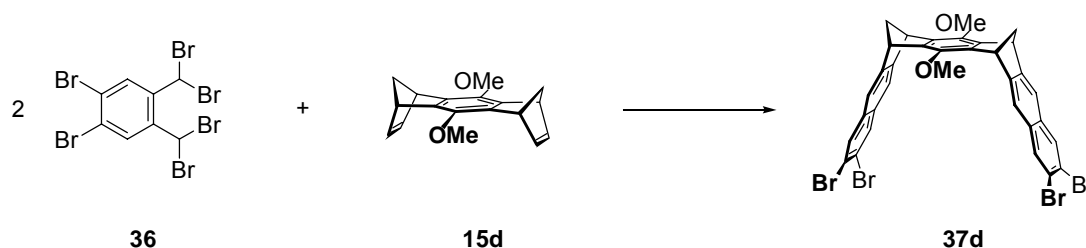
37d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3020 (C-H), 2994 (C-H), 2935 (C-H), 2884 (C-H), 1581 (C=C), 1289 (C-O).

37d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 265 (4.63), 320 (3.59), 335 (3.67).

37d: MS (70 eV): m/z (%) = 782 (100) [M^+], 767 (26) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 702 (11) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 622 (12), [$\text{M}^+ - 2 \text{ Br}$]; Isotopenmuster: m/z (%) = 778 (16), 780 (64), 782 (100), 784 (72), 786 (19).

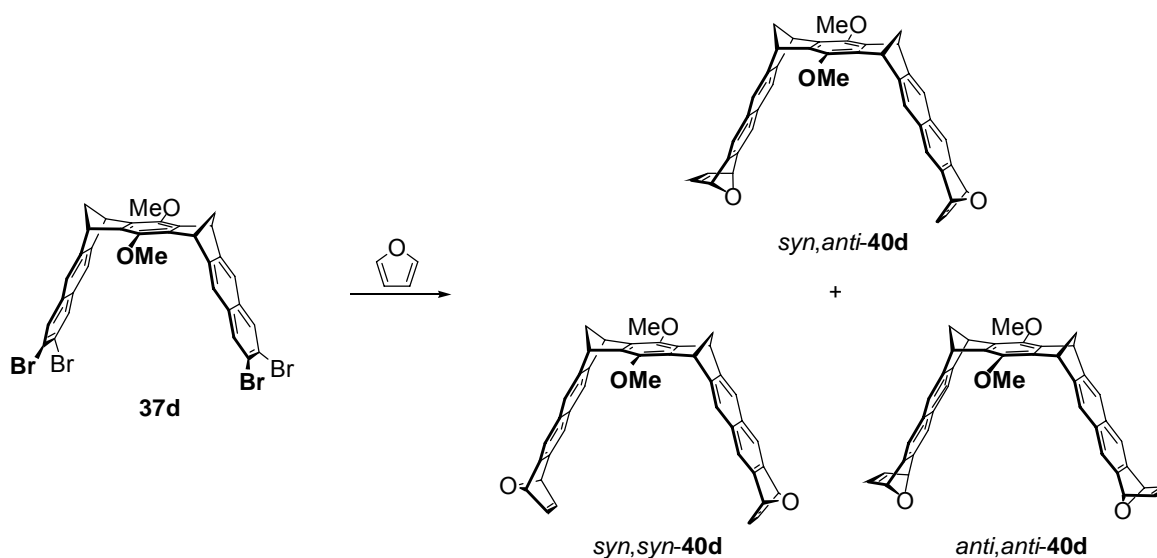
37d: HR-MS (70 eV): $m/z = 777.835$ gefunden; 777.838 berechnet für $C_{34}H_{22}O_2Br_4$.

Direkte Synthese von 2,3,11,12-Tetrabrom-7,16-dimethoxy-(6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (**37d**)



Die Mischung aus 3 g (11.27 mmol) des Bisdienophils **15d**,^[76, 86] 40 g (69.01 mmol) 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibromomethyl)benzol (**36**),^[94, 95] 55 g (366.93 mmol) wasserfreiem NaI und 220 mL wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (DMF) wird unter Anlegen von Vakuum bei 100 mbar für die Dauer von 19 h bei 65 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit einer vorgeschalteten KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 500 g Eis gegossen, das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen einer gesättigten wässrigen $NaHSO_3$ -Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun bis hellgelb) und anschließend dreimal mit je 200 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst durch Filtration von noch vorhandenen Calciumsalzen befreit, mit 250 mL einer gesättigten wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung und nachfolgend fünfmal mit je 400 mL Wasser gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand (Hauptbestandteile sind 2,3,6,7-Tetrabrombenzocyclobuten und **37d**) durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Säule 400 mm · 1000 mm, Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Es werden so 2.91 g (3.73 mmol) der Klammer **37d** in Form eines hellgelben Feststoffs, Smp. > 300 °C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 34 %. Die spektroskopischen Daten von **37d**, hergestellt nach der hier beschriebenen einstufigen Synthese, sind identisch denen von **37d**, hergestellt nach der oben beschriebenen zweistufigen Synthese.

Synthese von 8,19-Dimethoxy-(1 α ,4 α ,7 α ,9 α ,12 α ,15 α ,18 α ,20 α)-1,4,7,9,-12,15-,18,20-octahydro-1,4:12,15-dioxa-7,20:9,18-dimethanononacen (*syn,syn*-**40d**), 8,19-Dimethoxy-(1 β ,4 β ,7 α ,9 α ,12 α ,15 α ,18 α ,20 α)-1,4,7,9,12,-15,18,20-octahydro-1,4:12-,15-dioxa-7,20:9,18-dimethanononacen (*syn,anti*-**40d**) und 8,19-Dimethoxy-(1 β ,4 β ,7 α ,9 α ,12 β ,15 β ,18 α ,20 α)-1,4,7,9,12,15,18,20-octahydro-1,4:12,15-dioxa-7,20:9,18-dimethanononacen (*anti,anti*-**40d**).



In einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben bestückt mit Tropftrichter, Rückschlagventil und Argoneinlass, werden 5 g (6.39 mmol) der Klammer **37d** und 40 mL (552.29 mmol) frisch über CaH₂ destilliertes Furan in 500 mL trockenem THF unter Argon gelöst und auf -78 °C temperiert. Zu der kräftig gerührten Lösung wird über 5 h *n*-Butyllithium (13.76 mmol in 175 mL *n*-Hexan) zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung über Nacht im Dewar-Gefäß auf Raumtemperatur erwärmen und versetzt sie anschließend mit 2 mL Methanol. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Man erhält so 1.53 g (2.56 mmol) des Isomerengemischs **40d** (Isomerenverhältnis 1:4:2) als farblosen Feststoff, Zersetzung > 250 °C. Die Ausbeute beträgt 40 %.

40d: NMR-Daten siehe unten.

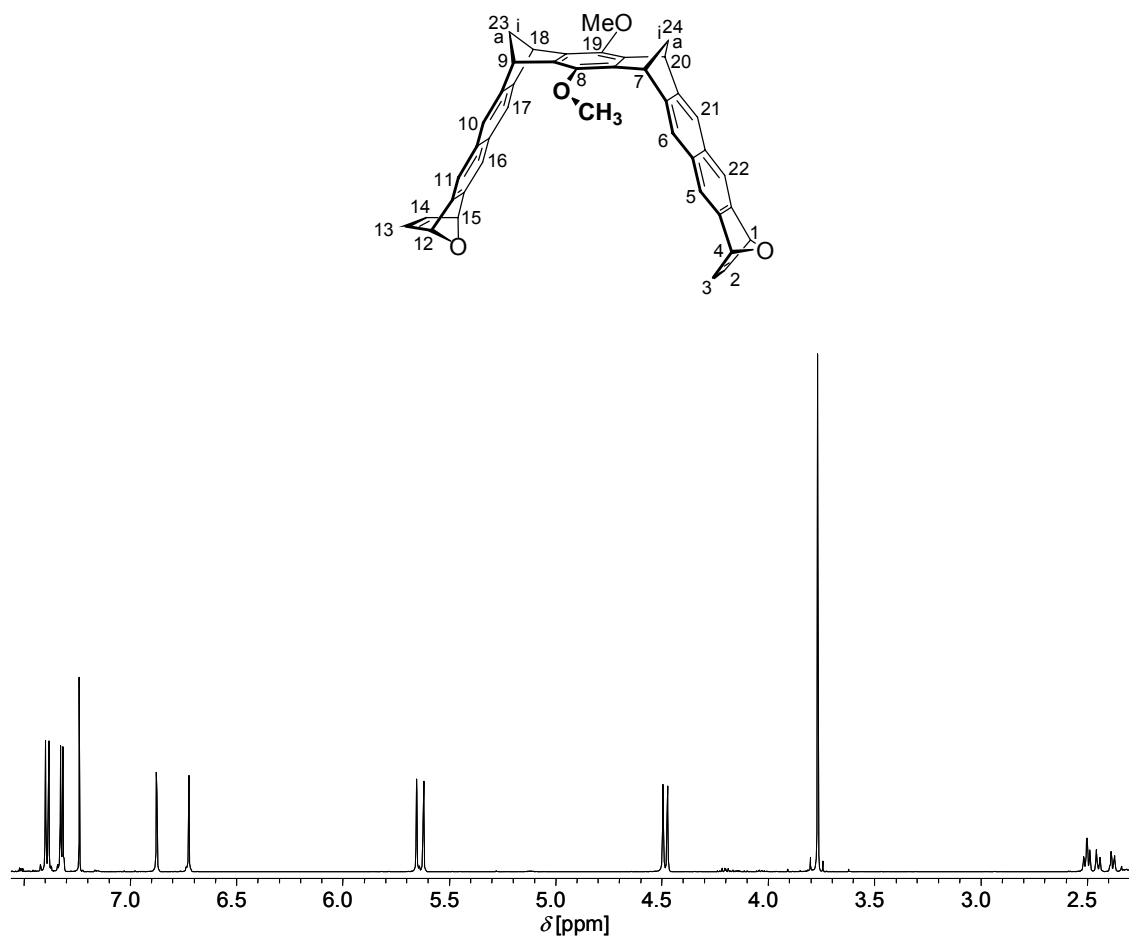
40d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3082 (C-H), 3003 (C-H), 2962 (C-H), 2930 (C-H), 2850 (C-H), 1478 (C=C), 1277 (C-O).

40d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 243 (4.71), 317 (3.32), 331 (3.37).

40d: MS (70 eV): m/z (%) = 598 (100) [M^+], 583 (40) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 567 (21) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$].

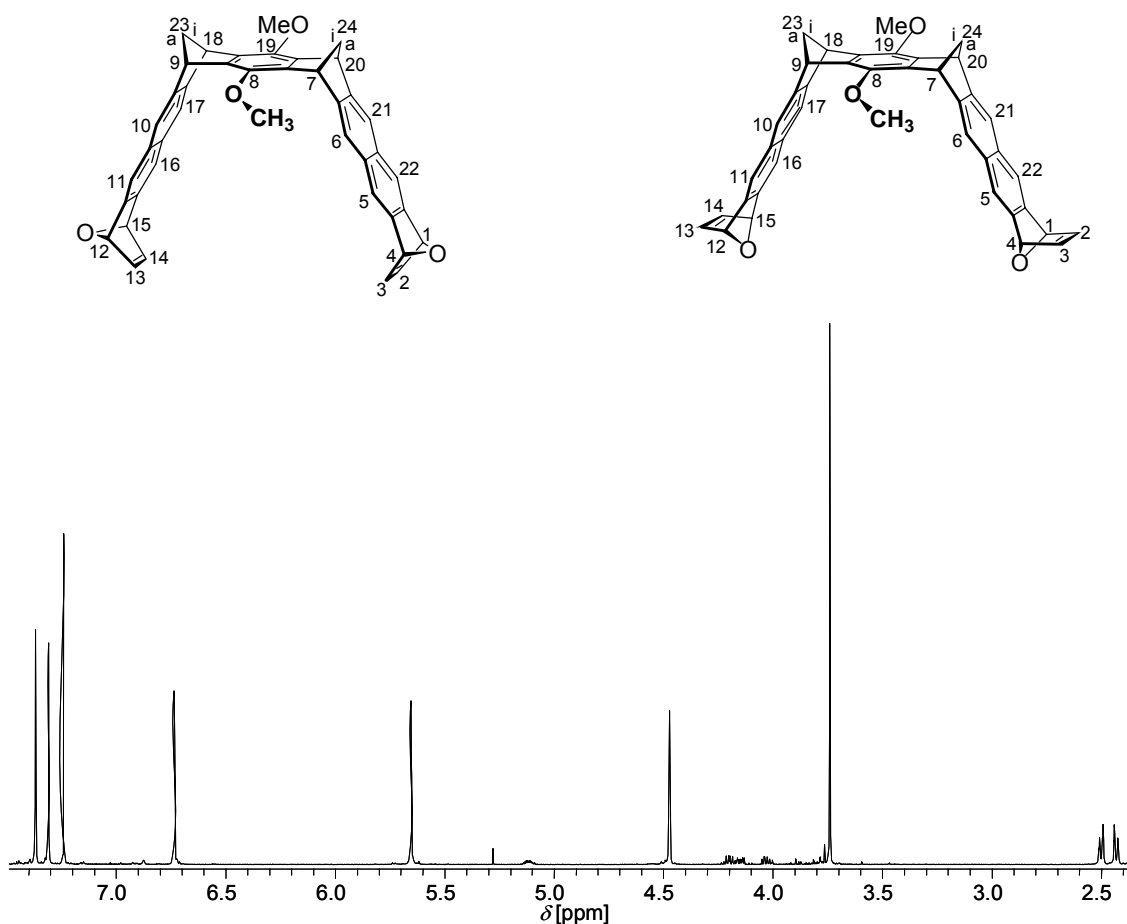
40d: HR-MS (70 eV): m/z = 598.215 gefunden; 598.214 berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_4$.

Die Trennung der Isomeren kann im analytischen Maßstab durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung einer dünnen und langen Säule (10 mm · 300 mm, Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) erfolgen.



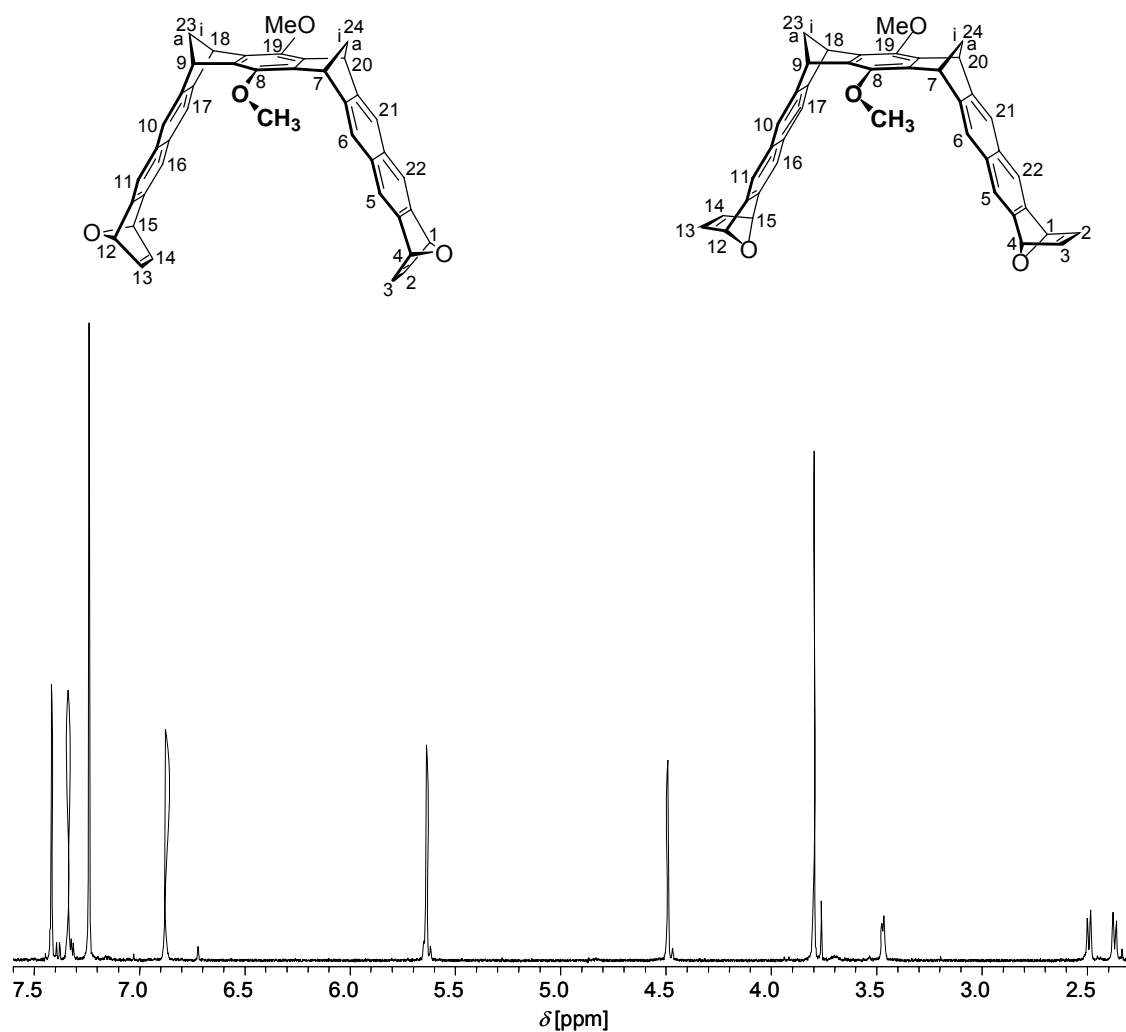
syn,anti-**40d**: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.38, 2.45 (dt, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 6.6$ Hz, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.5$ Hz, $23\text{a-H}, 24\text{a-H}$), 2.49, 2.51 (dt, 2 H, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.5$ Hz, $23\text{i-H}, 24\text{i-H}$), 3.77 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.47, 4.49 (t, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.62, 5.65 (s, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 6.72, 6.88 (s, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.32, 7.33 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 7.38, 7.40 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H).

syn,anti-**40d**: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.58 (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 61.21 (q, $-\text{OCH}_3$), 64.15, 64.46 (t, C-23, C-24), 81.80, 81.82 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 118.55, 118.71 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 120.06, 120.11 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 130.11, 130.15 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 139.87, 140.03 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 141.80, 141.86 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 143.99, 144.09 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 145.38 (s, C-8, C-19), 147.98, 148.01 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).



syn,syn-**40d** oder *anti,anti*-**40d**: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}]$ = 2.43 (dt, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.5 \text{ Hz}$, 23a-H, 24a-H), 2.50 (dt, 2 H, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.5 \text{ Hz}$, 23i-H, 24i-H), 3.74 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.47 (t, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.65 (s, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 6.74 (s, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.31 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 7.37 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H).

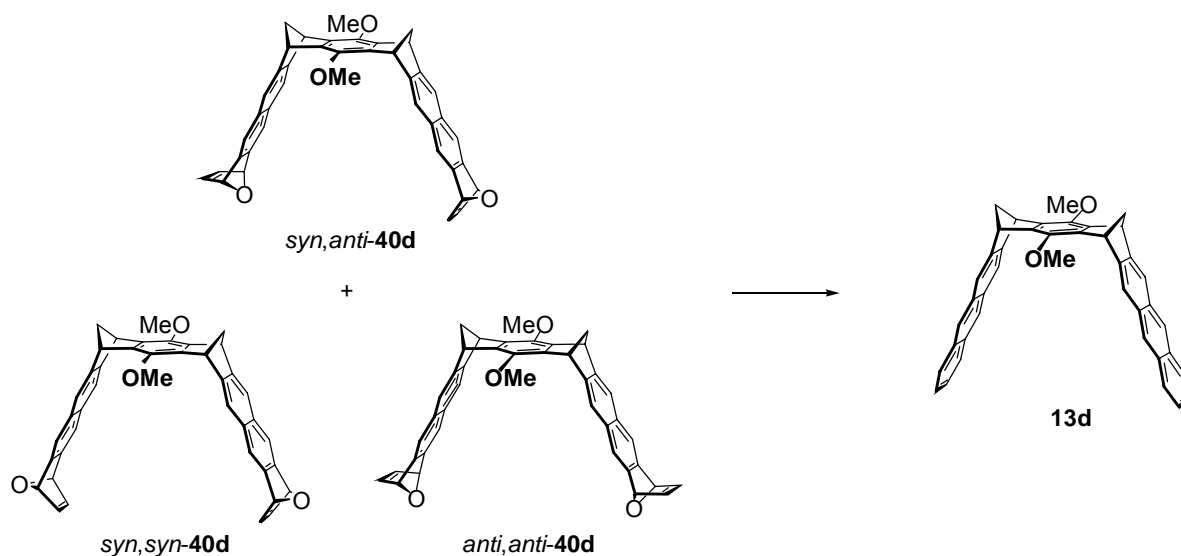
syn,syn-**40d** oder *anti,anti*-**40d**: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}]$ = 47.53 (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 61.14 (q, $-\text{OCH}_3$), 64.03 (t, C-23, C-24), 81.80 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 118.66 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 120.06 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 130.11 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 140.04 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 141.83 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 143.88 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 145.33 (s, C-8, C-19), 148.04 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).



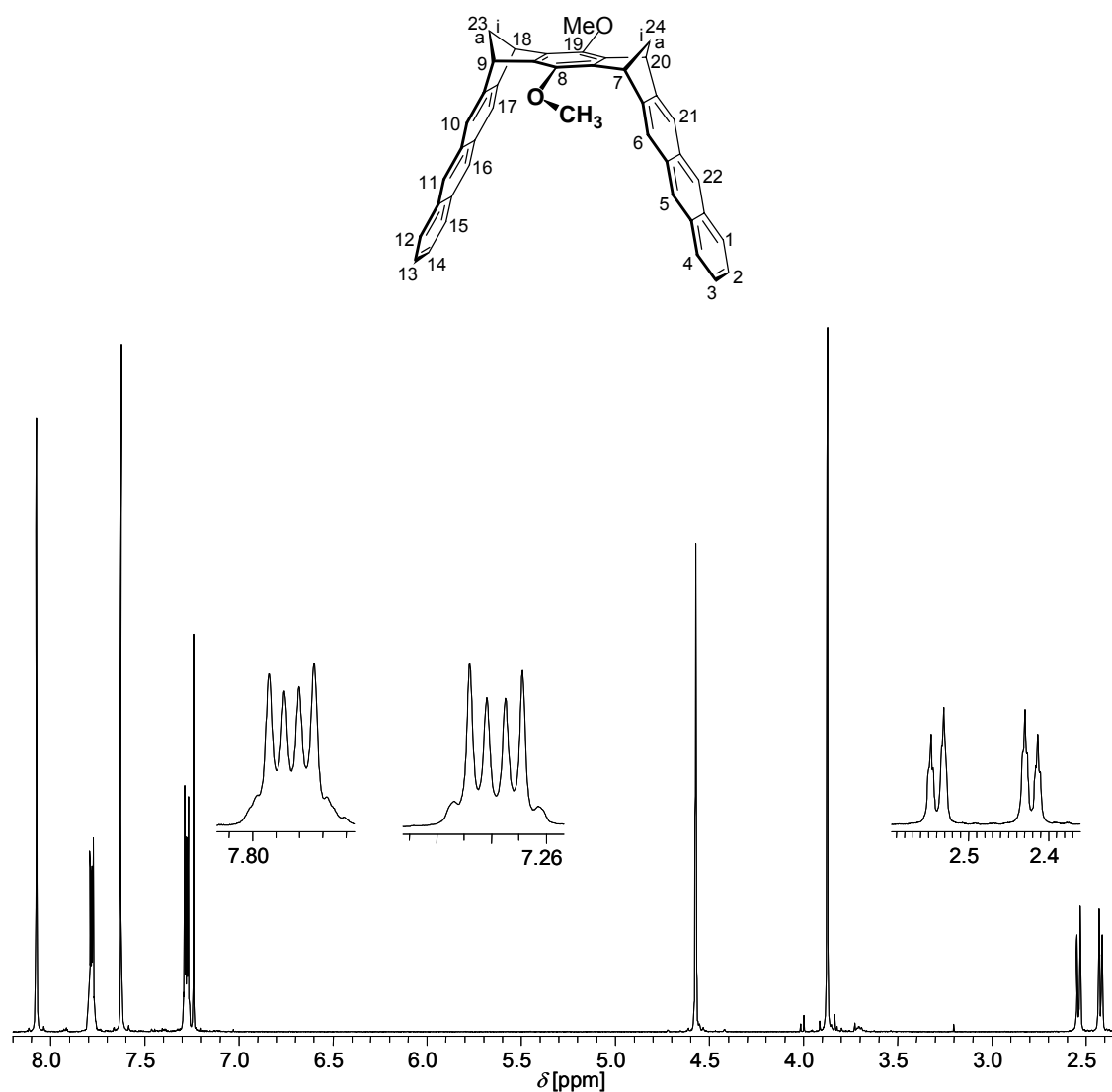
syn,syn-**40d** oder *anti,anti*-**40d**: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.37 (d, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8 \text{ Hz}$, 23a-H, 24a-H), 2.49 (d, 2 H, 23i-H, 24i-H), 3.80 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.49 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.64 (s, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 6.88 (s, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.34 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 7.42 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H).

syn,syn-**40d** oder *anti,anti*-**40d**: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.66 (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 61.36 (q, $-\text{OCH}_3$), 65.03 (t, C-23, C-24), 81.80 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 118.60 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 120.02 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 130.16 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 139.74 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 141.90 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 144.18 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 145.43 (s, C-8, C-19), 147.88 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).

Synthese von 8,19-Dimethoxy-(7 α ,9 α ,18 α ,20 α)-7,9,18,20-tetrahydro-7,20:9,18-dimethanononacen (**13d**)



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben bestückt mit Tropftrichter, Rückschlagventil und Argoneinlass, werden 1.5 g (4.49 mmol) $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ -Komplex in 35 mL trockenem THF unter Argon suspendiert und mit 650 mg (9.94 mmol) Zinkstaub versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt und nachfolgend eine Suspension von 500 mg (0.84 mmol) des Isomerengemischs **40d** in 20 mL trockenem THF über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Suspension wird für 8 h unter Rückfluss gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemperatur in 100 mL 1 M HCl eingegossen. Die violette Suspension wird fünfmal mit je 70 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen noch zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) filtriert. Das gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus einem Ethanol/Chloroform-Gemisch umkristallisiert. Man erhält so 305 mg (0.54 mmol) der Anthracenklammer **13d** als farblosen Feststoff, Smp. $> 300^\circ\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 64 %.



13d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.42$ (dt, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8$ Hz, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.4$ Hz, $23\text{a-H}, 24\text{a-H}$), 2.54 (dt, 2 H, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.4$ Hz, $23\text{i-H}, 24\text{i-H}$), 3.87 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.57 (t, 4 H, $7\text{-H}, 9\text{-H}, 18\text{-H}, 20\text{-H}$), 7.28 (m, 4 H, $2\text{-H}, 3\text{-H}, 13\text{-H}, 14\text{-H}$), 7.62 (s, 4 H, $6\text{-H}, 10\text{-H}, 17\text{-H}, 21\text{-H}$), 7.78 (m, 4 H, $1\text{-H}, 4\text{-H}, 12\text{-H}, 15\text{-H}$), 8.07 (s, 4 H, $5\text{-H}, 11\text{-H}, 16\text{-H}, 22\text{-H}$).

13d: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 47.36$ (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 61.29 (q, $-\text{OCH}_3$), 62.42 (t, C-23, C-24), 118.91 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 124.75 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 125.62 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 127.72 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 130.88 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 131.41 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 139.27 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 145.35 (s, C-8, C-19), 146.24 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).

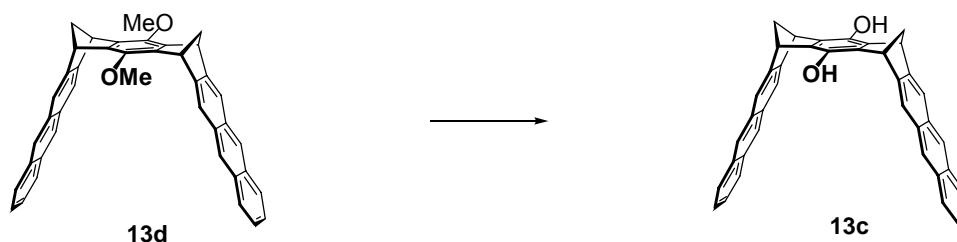
13d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3046 (C-H), 3014 (C-H), 2954 (C-H), 2927 (C-H), 2855 (C-H), 2828 (C-H), 1486 (C=C), 1293 (C-O).

13d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 321 (3.87), 337 (4.05), 354 (4.11), 373 (3.98).

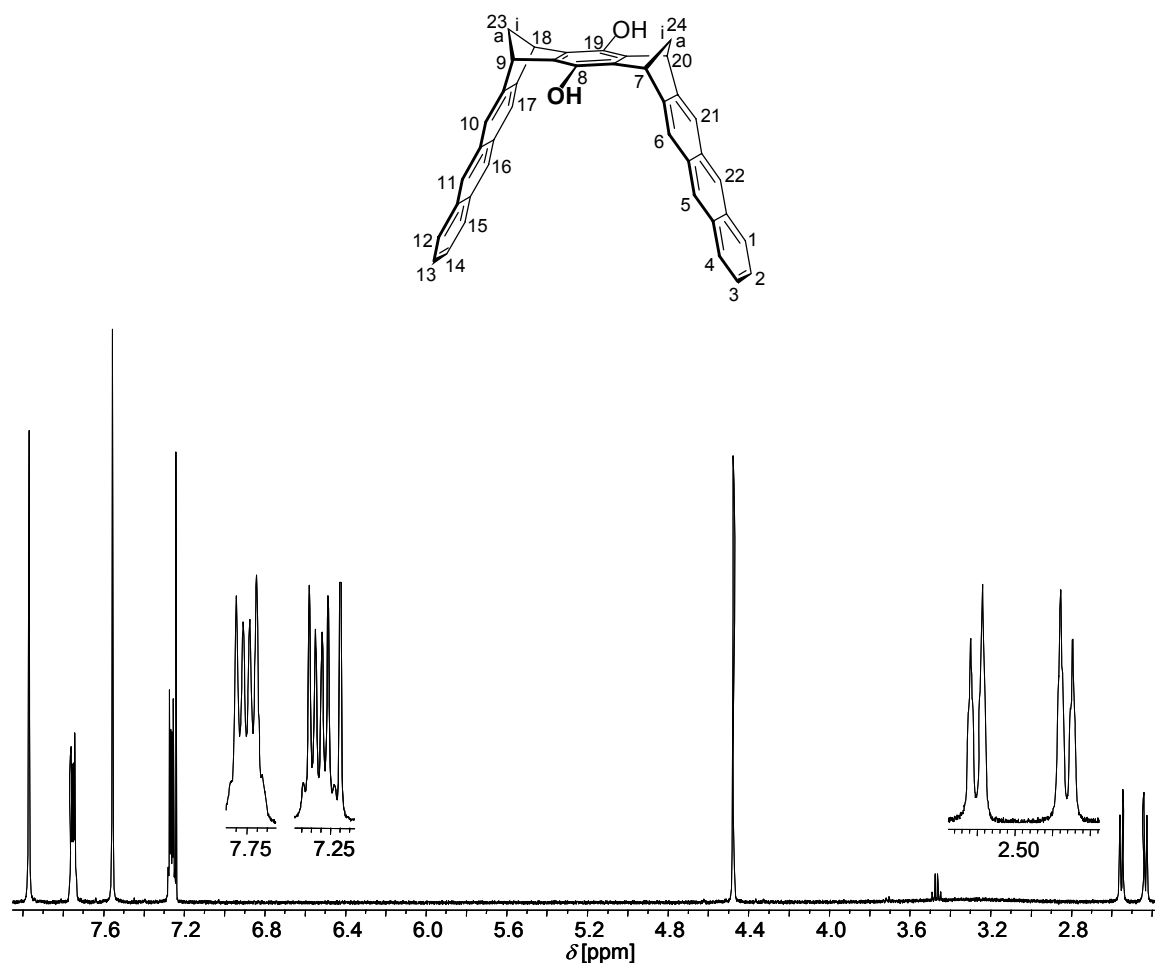
13d: MS (70 eV): m/z (%) = 566 (100) [M^+], 551 (31) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 535 (8) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$].

13d: HR-MS (70 eV): m/z = 566.228 gefunden; 566.225 berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

Synthese von 8,19-Dihydroxy-(7 α ,9 α ,18 α ,20 α)-7,9,18,20-tetrahydro-7,20:9,18-dimethanononacen (**13c**)



Eine auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung aus 100 mg (0.18 mmol) **13d** in 17 mL trockenem Dichlormethan wird mit 500 μL (5.19 mmol) BBr_3 versetzt. Die Reaktionsmischung lässt man langsam im Dewar auftauen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Lösung mit Eiswasser gekühlt, das überschüssige BBr_3 durch vorsichtige Zugabe von 1 mL Methanol zersetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 95 mg (0.18 mmol) **13c** als hellgrauen Feststoff, Smp. $> 300\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 98 %. Sollte **13c** leicht verunreinigt anfallen, löst man es zur Reinigung vollständig in einer möglichst geringen Menge Chloroform und gibt solange *n*-Hexan zu, bis **13c** quantitativ aus der Lösung gefällt ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



13c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.43$ (dt, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8$ Hz, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.3$ Hz, $23\text{a-H}, 24\text{a-H}$), 2.55 (dt, 2 H, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.3$ Hz, $23\text{i-H}, 24\text{i-H}$), 4.39 (s, 2 H, -OH), 4.48 (t, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.26 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.55 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.75 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.97 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

13c: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 46.55$ (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 62.94 (t, C-23, C-24), 119.05 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 124.67 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 125.58 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 127.73 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 130.75 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 131.34 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 134.02 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 138.87 (s, C-8, C-19), 145.34 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).

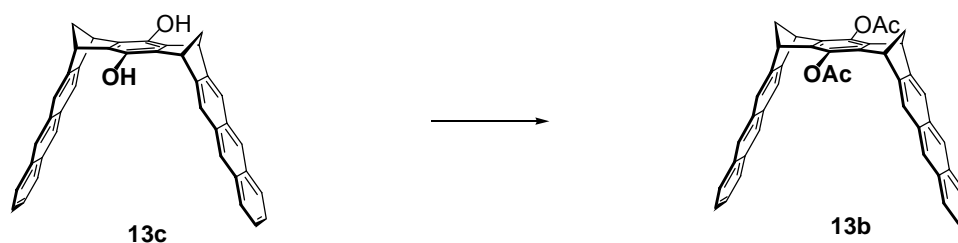
13c: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3417$ (O-H), 3048 (C-H), 2990 (C-H), 2967 (C-H), 2934 (C-H), 2859 (C-H), 1486 (C=C), 1293 (C-O).

13c: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 319 (3.74), 336 (3.89), 353 (4.01), 372 (3.86).

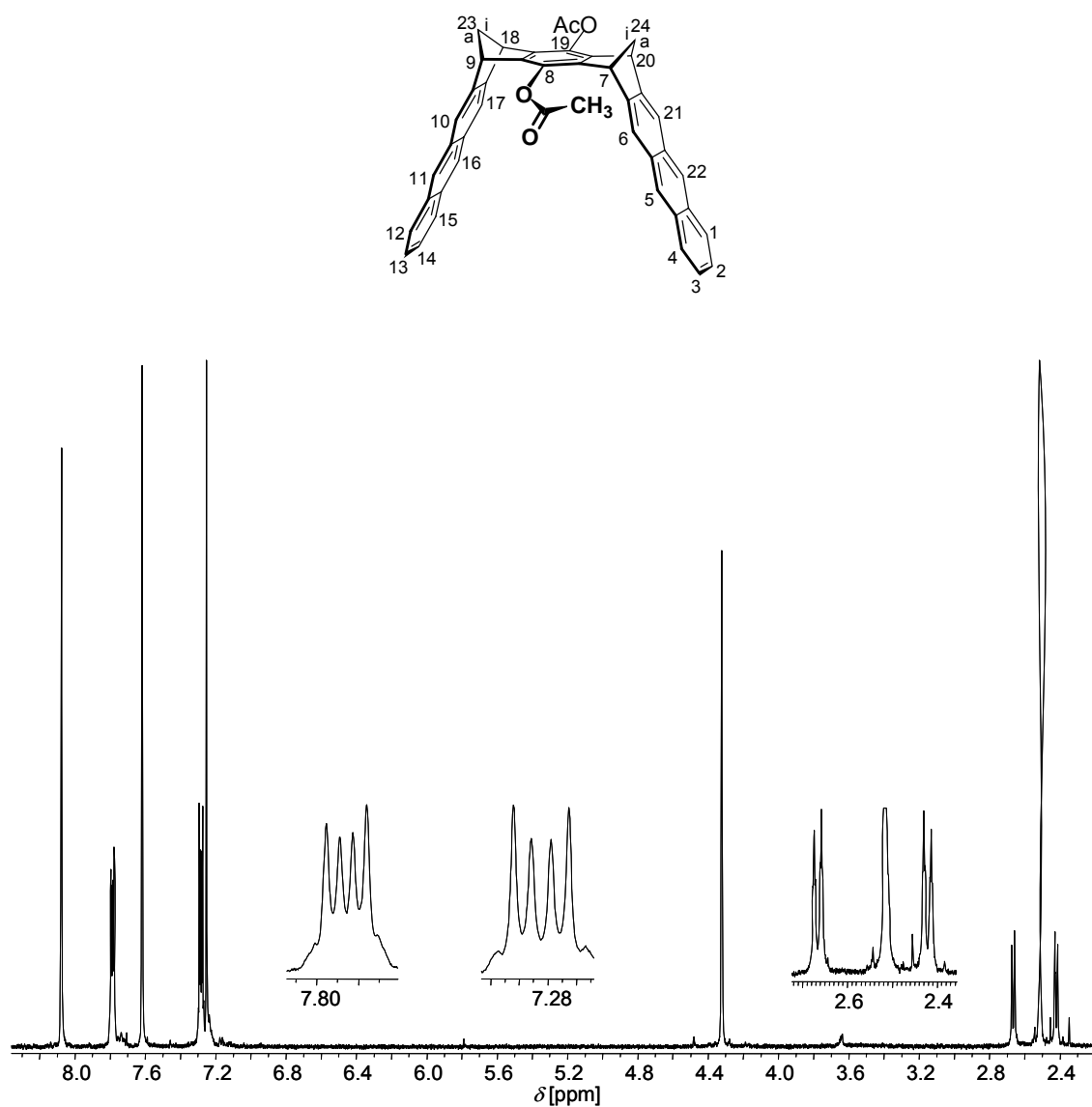
13c: MS (70 eV): m/z (%) = 538 (100) [M^+].

13c: HR-MS (70 eV): m/z = 538.191 gefunden; 538.193 berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

Synthese von 8,19-Diacetoxy-(7 α ,9 α ,18 α ,20 α)-7,9,18,20-tetrahydro-7,20:9,18-dimethanononacen (**13b**)

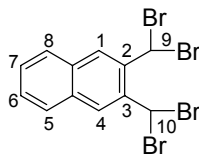


300 mg (0.56 mmol) des Hydrochinons **13c** werden unter Argon in 75 mL trockenem Pyridin gelöst und mit 6 mL (63.45 mmol) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Die schwach rot gefärbte Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 300 mL Eiswasser eingegossen. Der Niederschlag wird über eine G3-Fritte vom Lösungsmittel befreit, mehrmals mit Wasser gewaschen und nachfolgend im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) liefert 216 mg (0.35 mmol) des Diesters **13b** als farblosen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 63 %.



13b: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.42$ (dt, 2 H, $^2J(23\text{a-H}, 23\text{i-H}) = 8.3$ Hz, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.4$ Hz, $23\text{a-H}, 24\text{a-H}$), 2.52 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2.67 (dt, 2 H, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.5$ Hz, $23\text{i-H}, 24\text{i-H}$), 4.32 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.28 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.62 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.79 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.08 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

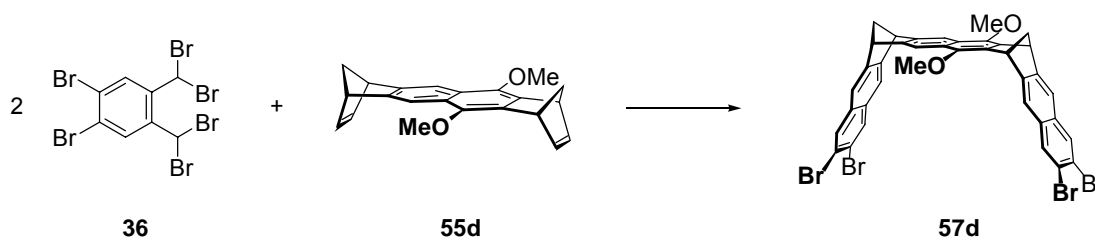
Eine Mischung von 1.95 g (12.48 mmol) 2,3-Dimethylnaphthalin (**27**) (Fa. Lancaster) und 9.77 g (54.89 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 100 mL Tetrachlorkohlenstoff wird für 18 h in einer Photolyseapparatur (Quarzglas; 150 W Quecksilber-Hochdrucklampe) unter Rückfluss bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird heiß über eine Glasfritte filtriert und das Lösungsmittel nachfolgend am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune, feinkristalline Rückstand wird aus Chloroform umkristallisiert. Erhalten werden somit 3.99 g (8.46 mmol) 2,3-Bis(dibrommethyl)naphthalin (**26**) als gelbe Kristalle, Smp. = 161 °C. Die Ausbeute entspricht 68%.



26: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.30 (s, 2 H, 9-H, 10-H), 7.55 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.85 (m, 2 H, 5-H, 8-H), 8.22 (s, 2 H, 1-H, 4-H).

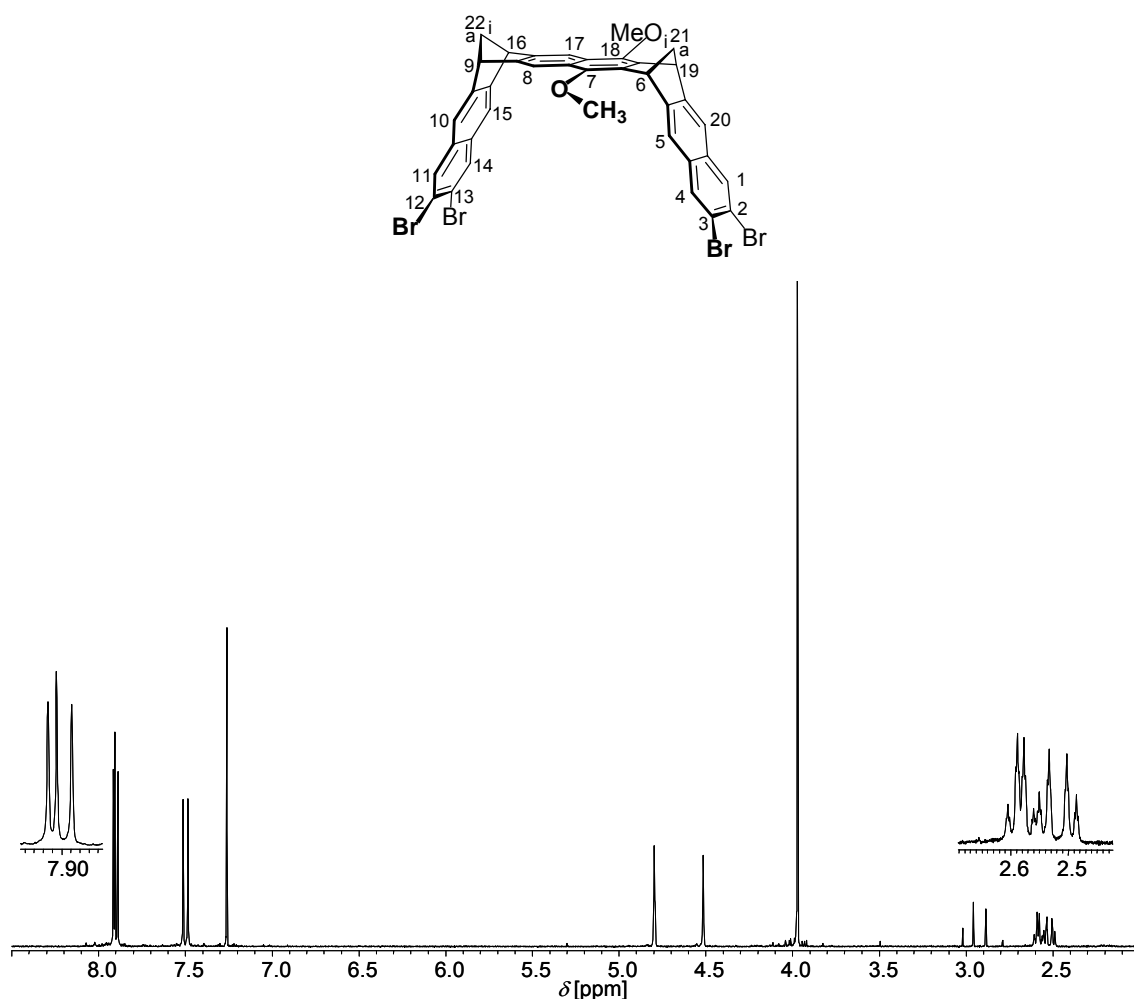
4.3.2 Synthese der molekularen Anthracenklammer mit zentraler Naphthalin- “Spacer“-Einheit

Synthese von 2,3,12,13-Tetrabrom-7,18-dimethoxy-(6 α ,9 α ,16 α ,19 α)-6,9,16,19-tetrahydro-6,19:9,16-dimethanooctacen (**57d**)



Die Mischung aus 5 g (15.80 mmol) **55d**,^[68, 86] 72 g (124.24 mmol) **36**,^[94, 95] 117 g (780.57 mmol) NaI, 25 g (249.78 mmol) wasserfreiem CaCO_3 und 380 mL wasserfreiem DMF wird für 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension unter Vakuum (100 mbar) für 5 h bei 55 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die noch auf 55 °C temperierte Reaktionsmischung auf 1200 g Eis gegossen und das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen gesättigter wässriger NaHSO_3 -Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun nach hellgelb). Nach Zugabe von 400 mL CH_2Cl_2 wird das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt, intensiv durchmischt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Feststoff wird erneut in einen Scheidetrichter überführt und mit 400 mL Wasser und 400 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach intensiver Durchmischung trennen sich nach kurzer Wartezeit die Phasen. Die organische Suspension wird abgetrennt, fünfmal mit je

400 mL Wasser gewaschen und erneut über eine G3-Fritte vom Feststoff befreit. Der Feststoff wird dreimal mit je 100 mL CH_2Cl_2 gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält so 4.4 g (5.29 mmol) **57d** als farblosen Feststoff. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 500 mL einer gesättigten wässrigen NaHCO_3 -Lösung und fünfmal mit je 500 mL Wasser gewaschen und nachfolgend über MgSO_4 getrocknet. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende braune Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 suspendiert, der unlösliche Anteil über eine G3-Fritte abfiltriert und solange mit kleinen Portionen eines Cyclohexan/Ethylacetat 3:1 Gemisches gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die Trocknung im Ölpumpenvakuum liefert weitere 3.3 g (3.97 mmol) **57d** als hellgelben Feststoff. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer soweit eingengt, dass der ölige Rückstand noch fließfähig ist. Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) liefert weitere 2.4 g (2.88 mmol) **57d** als hellgelben Feststoff. Insgesamt werden 10.1 g (12.14 mmol) **57d**, Smp. > 300 °C erhalten. Die Ausbeute beträgt 77 %.



57d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.49$ (dt, 1 H, $^2J(21\text{i-H}, 21\text{a-H}) = 8.30$ Hz, $^3J(21\text{a-H}, 6\text{-H}) = 1.45$ Hz, 21a-H), 2.54 (dt, 1 H, $^3J(21\text{i-H}, 6\text{-H}) = 1.45$ Hz, 21i-H), 2.57 (dt, 1 H, $^2J(22\text{i-H}, 22\text{a-H}) = 8.30$ Hz, $^3J(22\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.35$ Hz, 22a-H), 2.60 (dt, 1 H, $^3J(22\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.40$ Hz, 22i-H), 3.97 (s, 6 H, -OCH₃), 4.51 (t, 2 H, 9-H, 16-H), 4.79 (t, 2 H, 6-H, 19-H), 7.48 (s, 2 H, 10-H, 15-H), 7.51 (s, 2 H, 5-H, 20-H), 7.89* (s, 2 H, 11-H, 14-H), 7.91 (s, 2 H, 8-H, 17-H), 7.92* (s, 2 H, 1-H, 4-H). * Aufgrund einer nicht ausreichenden digitalen Auflösung im ^{13}C , ^1H -COSY-Spektrum (HMBC) ist die Zuordnung von (11-H, 14-H) und (1-H, 4-H) nicht eindeutig und eventuell vertauscht.

57d: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 47.57$ (d, C-6, C-19), 50.68 (d, C-9, C-16), 61.53 (t, C-21), 62.06 (q, -OCH₃), 62.75 (t, C-22), 114.63 (d, C-8, C-17), 118.52* (d, C-5, C-20), 118.60* (d, C-10, C-15), 121.14* (s, C-2, C-3), 121.39* (s, C-12, C-13), 126.78 (s, C-7a, C-17a), 131.91* (d, C-11, C-14), 131.96* (d, C-1, C-4), 132.17 (s, C-4a, C-20a), 132.26 (s, 10a, 14a), 134.50 (s, C-6a, C-18a), 145.88 (s, C-7, C-18), 146.39 (s, C-8a, C-16a), 148.09 (s, C-5a, C-19a), 148.47 (s, C-9a, C-15a). * Aufgrund einer nicht ausreichenden digitalen Auflösung im ^{13}C , ^1H -COSY-Spektrum (HMBC) ist die Zuordnung von (C-5, C-10, C-15, C-20), (C-2, C-3, C-12, C-13) und (C-1, C-4, C-11, C-14) nicht eindeutig und eventuell vertauscht.

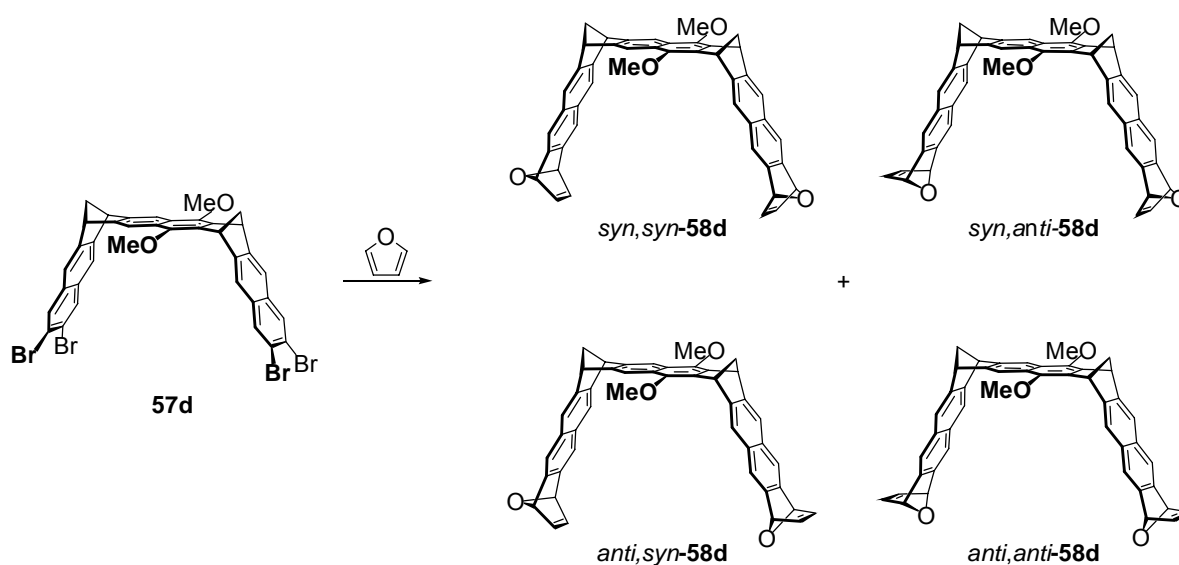
57d: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3036$ (C-H), 2980 (C-H), 2941 (C-H), 2866 (C-H), 2827 (C-H), 1582 (C=C), 1319 (C-O).

57d: UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \varepsilon$) = 245 (5.13), 275 (4.96), 318 (4.01), 333 (3.78).

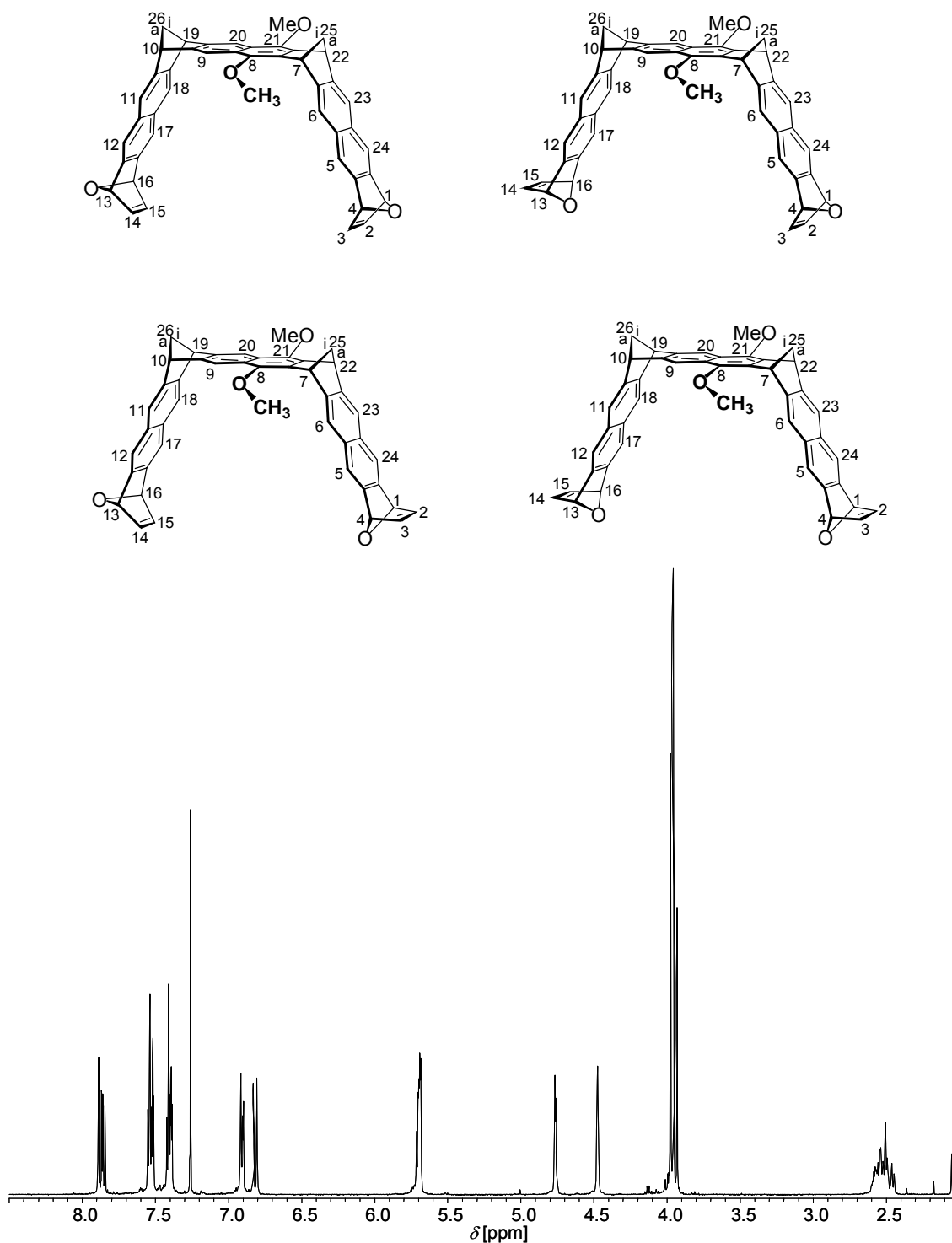
57d: MS (70 eV): m/z (%) = 832 (79) [M^+], 817 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 801 (5) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$].

57d: HR-MS (70 eV): $m/z = 827.856$ gefunden; 827.851 berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

Synthese von 8, 21-Dimethoxy-(1 α , 4 α , 7 α , 10 α , 13 α , 16 α , 19 α , 22 α)-1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22-octahydro-1, 4:13, 16-dioxa-7, 22:10, 19-dimethanodecacen (*syn,syn*-**58d**), 8, 21-Dimethoxy-(1 α , 4 α , 7 α , 10 α , 13 β , 16 β , 19 α , 22 α)-1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22-octahydro-1, 4:13, 16-dioxa-7, 22:10, 19-dimethanodecacen (*syn,anti*-**58d**), 8, 21-Dimethoxy-(1 β , 4 β , 7 α , 10 α , 13 α , 16 α , 19 α , 22 α)-1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22-octahydro-1, 4:13, 16-dioxa-7, 22:10, 19-dimethanodecacen (*anti,syn*-**58d**) und 8, 21-Dimethoxy-(1 β , 4 β , 7 α , 10 α , 13 β , 16 β , 19 α , 22 α)-1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22-octahydro-1, 4:13, 16-dioxa-7, 22:10, 19-dimethanodecacen (*anti,anti*-**58d**)



In einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben bestückt mit Tropftrichter, Rückschlagventil und Argoneinlass werden 3 g (3.60 mmol) **57d** und 25 mL (345.18 mmol) frisch über CaH₂ destilliertes Furan in 280 mL trockenem THF unter Argon gelöst und auf -78 °C temperiert. Zu der kräftig gerührten Lösung wird über 5 h *n*-Butyllithium (7.3 mmol in 175 mL *n*-Hexan) zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung über Nacht im Dewar-Gefäß auf Raumtemperatur erwärmen und versetzt sie anschließend mit 2 mL Methanol. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Man erhält so 825 mg (1.27 mmol) des Isomerengemischs **58d** (Isomerenverhältnis 10:12:12:17) als farblosen Feststoff, Zersetzung > 250 °C. Die Ausbeute beträgt 35 %.



58d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.44-2.60 (m, 16 H, 25a-H, 25i-H, 26a-H, 26i-H), 3.93, 3.95, 3.97 (s, 24 H, $-\text{OCH}_3$), 4.47 (s, 8 H, 10-H, 19-H), 4.75, 4.76 (s, 8 H, 7-H, 22-H), 5.68, 5.69, 5.70, 7.71 (s, 16 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 6.81, 6.83, 6.89, 6.90, 6.91 (s, 16 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.38, 7.39, 7.40, 7.41, 7.42 (s, 16 H, 5-H, 12-H, 17-H, 24-H), 7.51, 7.52, 7.53, 7.54, 7.55 (s, 16 H, 6-H, 11-H, 18-H, 23-H), 7.84, 7.86, 7.87, 7.89 (s, 8 H, 9-H, 20-H).

58d: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 46.51$ (d, C-7, C-22), 49.65 (d, C-10, C-19), 60.87 (q, $-\text{OCH}_3$), 61.11, 61.27, 61.29, 61.30, 62.22, 62.48, 62.56, 62.62 (t, C-25, C-26), 80.82 (d, C-1, C-4, C-13, C-16), 112.97, 113.02, 113.07, 113.11 (d, C-9, C-20), 117.66, 117.68, 117.69 (d, C-5, C-12, C-17, C-24), 119.05, 119.11, 119.12, 119.14, 119.17 (d, C-6, C-11, C-18, C-23), 125.29, 125.34, 125.35, 125.39 (s, C-8a, C-20a), 129.34, 129.35, 129.37, 129.38, 129.39, 129.41, 129.45 (s, C-5a, C-11a, C-17a, C-23a), 133.92, 133.99, 134.09 (s, C-7a, C-21a), 140.67, 140.70, 140.72, 140.75, 140.83, 140.84 (d, C-2, C-3, C-14, C-15), 142.84, 142.85, 143.04, 143.05, 143.06 (C-4a, C-12a, C-16a, C-24a), 144.46, 144.47, 144.50, 144.53 (s, C-8, C-21), 145.78, 145.84, 145.87, 145.89, 145.93, 145.97, 146.01 (s, C-6a, C-10a, 18a, 22a), 146.25, 146.28, 146.35 (s, C-9a, C-19a).

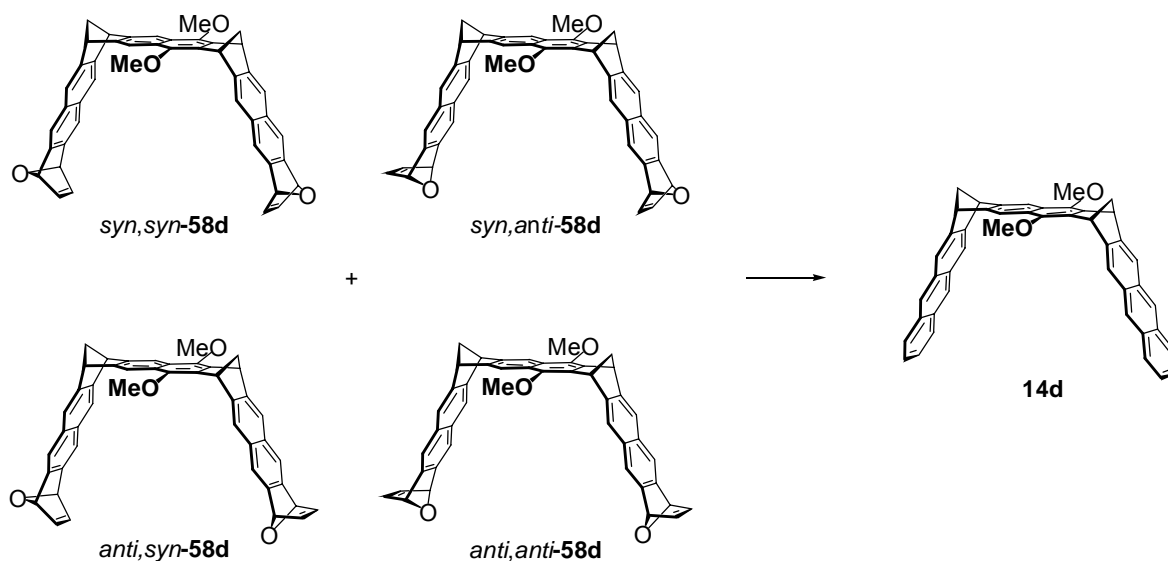
58d: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3129$ (C-H), 3077 (C-H), 2963 (C-H), 2934 (C-H), 2862 (C-H), 2827 (C-H), 1453 (C=C), 1319 (C-O).

58d: UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \varepsilon$) = 244 (4.98), 275 (4.92), 315 (3.87), 330 (3.59).

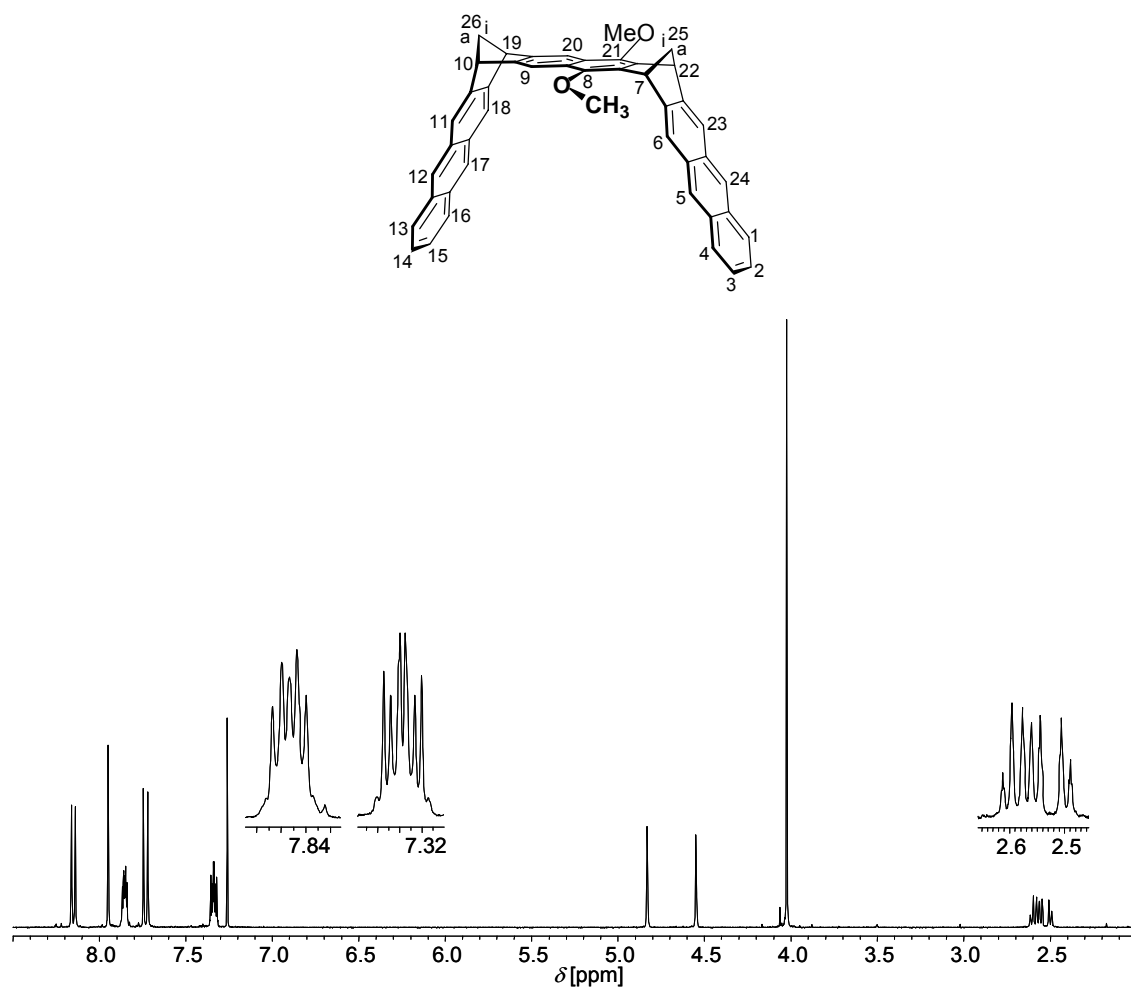
58d: MS (70 eV): m/z (%) = 648 (100) [M^+], 633 (45) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 618 (16) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$].

58d: HR-MS (70 eV): $m/z = 648.227$ gefunden; 648.230 berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{O}_4$.

Synthese von 8,21-Dimethoxy-(7 α ,10 α ,19 α ,22 α)-7,10,19,22-tetrahydro-7,22:10,19-dimethanodecacen (**14d**)



In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben bestückt mit Tropftrichter, Rückschlagventil und Argoneinlass werden 1.38 g (4.12 mmol) $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ -Komplex in 35 mL trockenem THF unter Argon suspendiert. Die Suspension wird mit 600 mg (9.18 mmol) Zinkstaub versetzt, wobei sie sich von gelb nach weinrot verfärbt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt und nachfolgend eine Lösung von 500 mg (0.77 mmol) des Isomerengemischs **58d** in 20 mL trockenem THF über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Suspension wird für 8 h unter Rückfluss gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemperatur in 100 mL 1 M HCl eingegossen, worauf sich ein hellgelber Niederschlag bildet. Die violette Suspension wird fünfmal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform/*n*-Hexan 1:1) gereinigt. Man erhält so 411 mg (0.67 mmol) **14d** als farblosen Feststoff, Zersetzung > 230 °C. Die Ausbeute beträgt 86 %.



14d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.50 (dt, 1 H, $^2J(25\text{i-H}, 25\text{a-H}) = 8.30$ Hz, $^3J(25\text{a-H}, 7\text{-H}) = 1.40$ Hz, 25a-H), 2.55 (dt, 1 H, $^3J(25\text{i-H}, 7\text{-H}) = 1.30$ Hz, 25i-H), 2.57 (dt, 1 H, $^2J(26\text{i-H}, 26\text{a-H}) = 8.00$ Hz, $^3J(26\text{a-H}, 10\text{-H}) = 1.30$ Hz, 26a-H), 2.60 (dt, 1 H, $^3J(26\text{i-H}, 10\text{-H}) = 1.50$ Hz, 26i-H), 4.02 (s, 6 H, -OCH₃), 4.55 (t, 2 H, 10-H, 19-H), 4.83 (t, 2 H, 7-H, 22-H), 7.34 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.72 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.74 (s, 2 H, 6-H, 23-H), 7.85 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 7.94 (s, 2 H, 9-H, 20-H), 8.14 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 8.16 (s, 2 H, 5-H, 24-H).

14d: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.30 (d, C-7, C-22), 50.46 (d, C-10, C-19), 60.12 (t, C-25), 61.29 (t, C-26), 61.91 (q, $-\text{OCH}_3$), 114.21 (d, C-9, C-20), 119.04 (d, C-6, C-11, C-18, C-23), 124.74 (d, C-2, C-3), 124.90 (d, C-14, C-15), 125.63 (d, C-12, C-17), 125.74 (d, C-5, C-24), 126.71 (s, C-8a, C-20a), 127.87 (d, C-1, C-4, C-13, C-16), 130.97 (s, C-5a, C-23a), 131.14 (s, C-11a, C-17a), 131.40 (s, C-12a, C-16a), 131.45 (s, C-4a, C-24a), 134.57 (s, C-7a, C-21a), 145.57 (s, C-6a, C-22a), 145.59 (s, C-8, C-21), 145.84 (s, C-10a, C-18a), 146.35 (s, C-9a, C-19a).

14d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3045 (C-H), 2981 (C-H), 2933 (C-H), 2858 (C-H), 2826 (C-H), 1453 (C=C), 1319 (C-O).

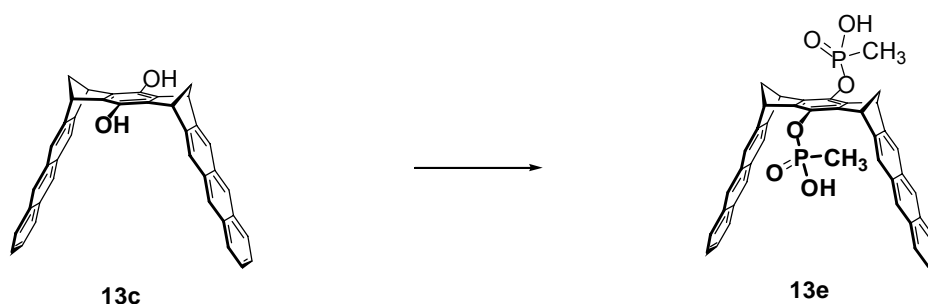
14d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 262 (5.22), 285 (4.99), 320 (4.09), 336 (4.05), 356 (4.11), 375 (3.96).

14d: MS (70 eV): m/z (%) = 616 (100) [M^+], 601 (38) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 586 (33) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 585 (6) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$].

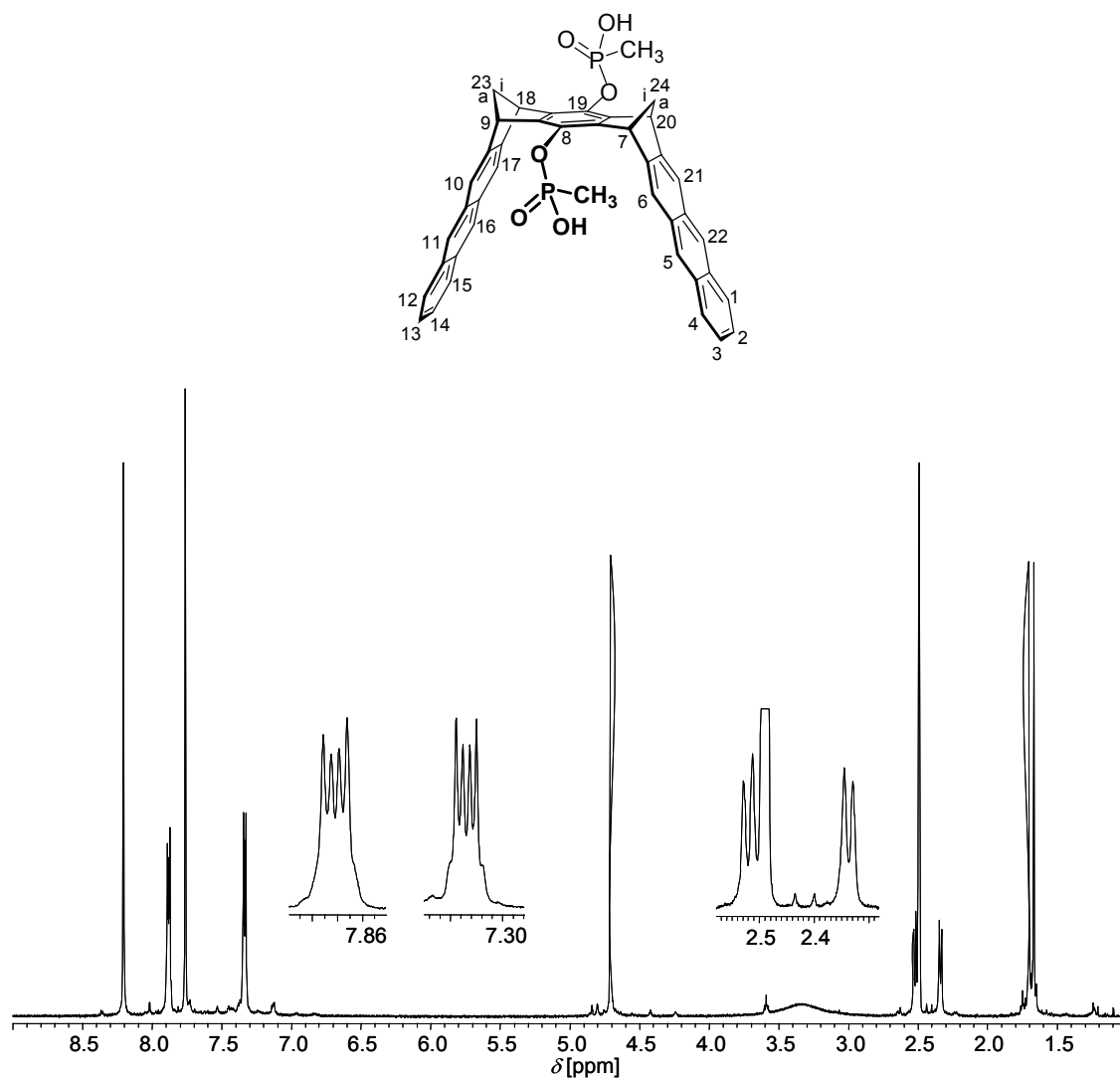
14d: HR-MS (70 eV): m/z = 616.240 gefunden; 616.240 berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

4.3.3 Synthese der wasserlöslichen Anthracenklammern mit zentraler Benzol- “Spacer“-Einheit

Synthese von (7 α ,9 α ,18 α ,20 α)-7,9,18,20-Tetrahydro-7,20:9,18-dimethanononacen-8,19-bis(methylphosphonsäureester) (**13e**)



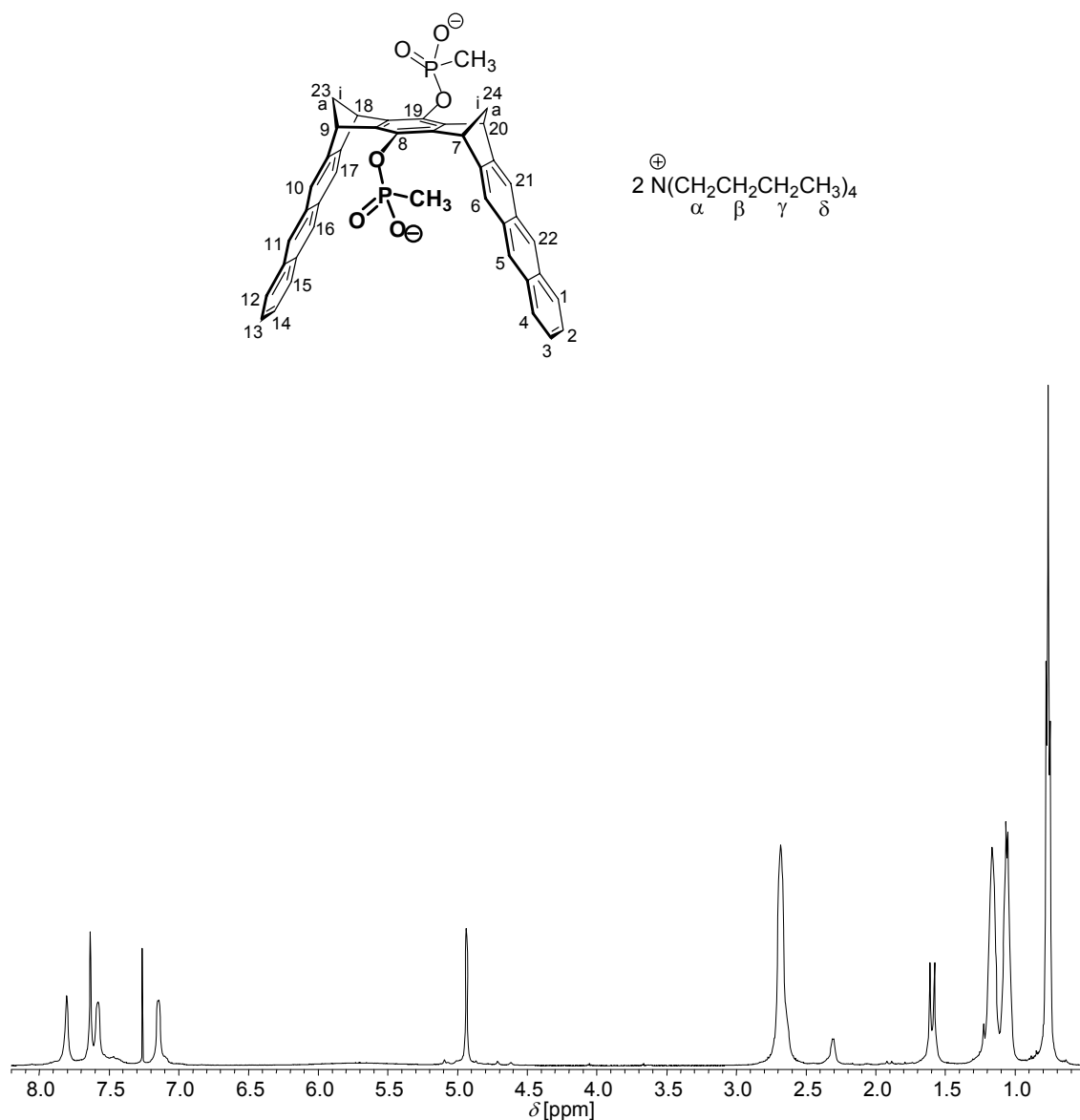
100 mg (0.19 mmol) des Hydrochinons **13c** und 67 mg (0.50 mmol) Methylphosphonsäuredichlorid werden unter Argon in 8 ml trockenem THF gelöst. Die auf 0 °C gekühlte Reaktionsmischung wird tropfenweise mit 67 μ L (0.50 mmol) Triethylamin versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird durch Filtration unter Argon entfernt und das Filtrat mit 3 mL 2.5 %iger HCl versetzt. Nach 15 min wird die Lösung unter starkem Rühren langsam mit 5 mL *n*-Hexan versetzt, wodurch **13e** quantitativ ausgefällt wird. Die Mischung wird über Nacht gerührt, der Niederschlag über eine G4-Fritte abgetrennt, mehrmals mit kleinen Mengen 2.5 %iger HCl gewaschen und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet. Man erhält 87 mg (0.13 mmol) **13e** als farblosen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 67 %.



13e: ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 1.69 (d, 6 H, $^2J(\text{P}, -\text{CH}_3) = 17.2$ Hz, $-\text{CH}_3$), 2.34 (d, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8.1$ Hz, 23a-H, 24a-H), 2.52 (d, 2 H, 23i-H, 24i-H), 3.34 (s, 2 H, $-\text{OH}$), 4.71 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.33 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.76 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.88 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.21 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

13e: ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 12.67 (dq, $^1J(\text{P}, -\text{CH}_3) = 140.2$ Hz, $-\text{CH}_3$), 47.51 (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 63.28 (t, C-23, C-24), 119.60 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 124.86 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 125.48 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 127.67 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 130.23 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 130.87 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 135.84 (s, C-8, C-19), 140.22 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 145.37 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).

50 mg (0.07 mmol) der Phosphonsäure **13e** werden in 50 mL Dichlormethan suspendiert und unter starkem Rühren mit 144 µL einer 1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in Methanol (0.14 mmol) versetzt, woraufhin sich eine klare Lösung bildet. Die Lösung wird 2 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 85 mg (0.07 mmol) des Salzes **13f** als hellbraunen Feststoff, Zersetzung > 170 °C. Die Reaktion verläuft quantitativ.



13f: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 0.76$ (t, 24 H, $^2J(\gamma\text{-H}, \delta\text{-H}) = 6.9$ Hz, $\delta\text{-H}$), 1.06 (m, 16 H, $\gamma\text{-H}$), 1.16 (s, 16 H, $\beta\text{-H}$), 1.59 (d, 6 H, $^2J(\text{P}, -\text{CH}_3) = 16.6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 2.30 (d, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 5.4$ Hz, 23a-H, 24a-H), 2.64 (d, 2 H, 23i-H, 24i-H), 2.68 (s, 16 H, $\alpha\text{-H}$), 4.94 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.14 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.58 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.63 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.80 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

13f: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.40 (dq, $^1J(\text{P}, -\text{CH}_3) = 135.0$ Hz, $-\text{CH}_3$), 13.61 (q, C- δ), 19.42 (t, C- γ), 23.63 (t, C- β), 48.26 (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 58.24 (t, C- α), 63.03 (t, C-23, C-24), 119.26 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 124.60 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 125.21 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 127.66 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 130.89 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a)*, 131.17 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a)*, 137.88 (d, $^2J(\text{P}, \text{C}-8) = 3.7$ Hz, C-8, C-19), 140.34 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 147.69 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a). * Aufgrund einer nicht ausreichenden digitalen Auflösung im $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (HMBC) ist die Zuordnung von (C-4a, C-11a, C-15a, C-22a) und (C-5a, C-10a, C-16a, C-21a) nicht eindeutig und eventuell vertauscht.

13f: ^{31}P -NMR (202.4 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20.41 (s).

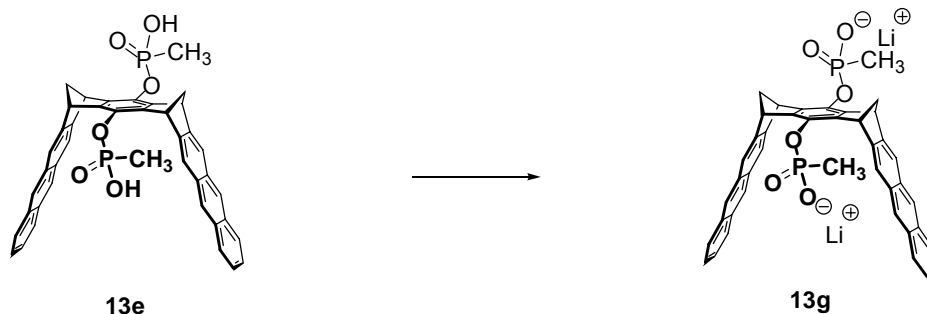
13f: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3040 (C-H), 2963 (C-H), 2939 (C-H), 2872 (C-H), 1467 (C=C), 1291 (P=O), 1183 (P-O).

13f: UV/Vis (MeOH): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 337 (3.97), 354 (4.07), 373 (3.92).

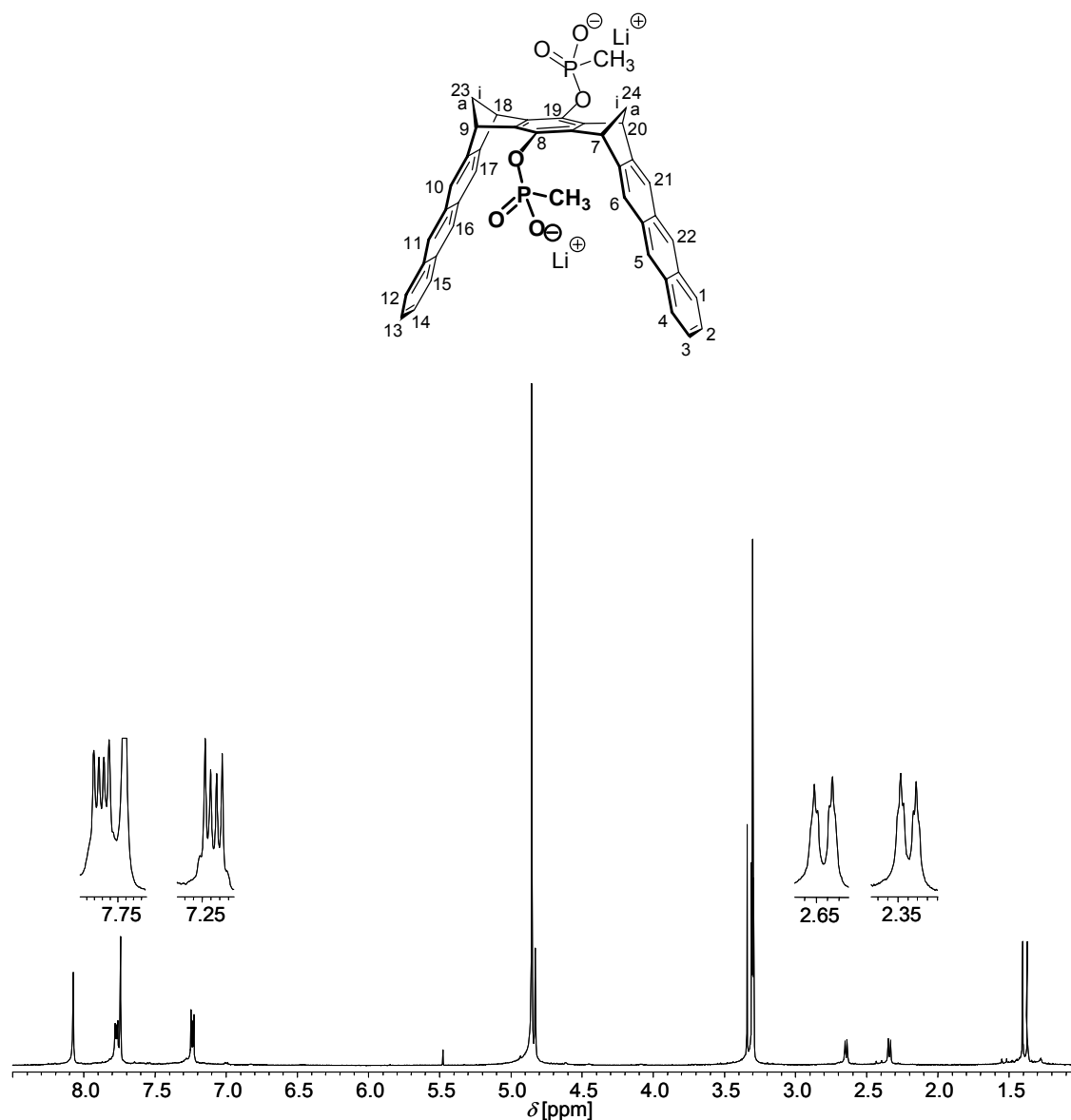
13f: MS (ESI, MeOH, positiver Ionenmodus): m/z = 1419 [$\text{M} + \text{N}(\text{nBu})_4^+$], 1200 [$\text{M} + \text{Na}^+$], 1178 [$\text{M} + \text{H}^+$], 936 [$\text{M} - \text{N}(\text{nBu})_4^+ + 2 \text{H}^+$], 717 [$\text{M} - 2 \text{N}(\text{nBu})_4^+ + \text{Na} + 2 \text{H}^+$], 242 [$\text{N}(\text{nBu})_4^+$].

13f: HR-MS (ESI, MeOH, positiver Ionenmodus): m/z = 1177.731 gefunden; 1177.729 berechnet für $\text{C}_{74}\text{H}_{103}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$.

Synthese von Bis(lithium)-(7 α ,9 α ,18 α ,20 α)-7,9,18,20-tetrahydro-7,20:9,18-dimethanononacen-8,19-bis(methylphosphonat) (**13g**)



50 mg (0.07 mmol) der Phosphonsäure **13e** werden in 50 mL Dichlormethan suspendiert und unter starkem Rühren mit 6 mg (0.14 mmol) Lithiumhydroxidmonohydrat, gelöst in 0.7 mL Methanol, versetzt. Die Suspension wird für 2 h gerührt, durch einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 45 mg (0.06 mmol) des Salzes **13g** als hellbraunen Feststoff, Zersetzung > 230 °C. Die Ausbeute beträgt 89 %.



13g: ^1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4): δ [ppm] = 1.39 (d, 6 H, $^2J(\text{P}, -\text{CH}_3) = 16.4$ Hz, $-\text{CH}_3$), 2.34 (dt, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8$ Hz, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.6$ Hz, 23a-H, 24a-H), 2.64 (dt, 2 H, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.4$ Hz, 23i-H, 24i-H), 4.83 (t, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.24 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.74 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.77 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.08 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

13g: ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4): δ [ppm] = 13.61 (dq, $^1J(\text{P}, -\text{CH}_3) = 136.9$ Hz, $-\text{CH}_3$), 49.43 (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 64.25 (t, C-23, C-24), 120.37 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 125.52 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 126.52 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 128.78 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 132.41 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 132.78 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 139.24 (dd, $^2J(\text{P}, \text{C-8}) = 8.1$ Hz, $^5J(\text{P}, \text{C-8}) = 1.9$ Hz, C-8, C-19), 141.60 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 147.85 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a).

13g: ^{31}P -NMR (202.4 MHz, Methanol- d_4): δ [ppm] = 21.54 (s).

13g: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3051 (C-H), 2937 (C-H), 2862 (C-H), 1467 (C=C), 1290 (P=O), 1185 (P-O).

13g: UV/Vis (MeOH): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 318 (3.82), 334 (3.99), 351 (4.08), 370 (3.93).

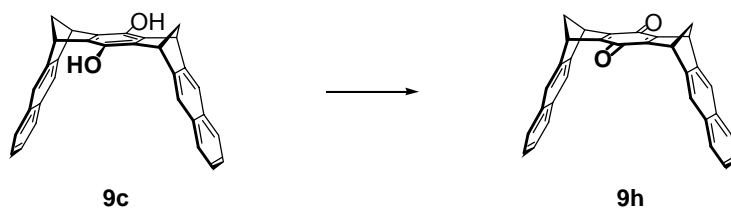
13g: MS (ESI, MeOH, positiver Ionenmodus): m/z = 1419 [$\text{M}_2 + \text{Li}^+$], 745 [$\text{M} - \text{Li}^+ + 2 \text{Na}^+$], 713 [$\text{M} + \text{Li}^+$].

13g: MS (ESI, MeOH, negativer Ionenmodus): m/z = 699 [$\text{M} - \text{Li}^+$], 346 [$\text{M} - 2 \text{Li}^+$].

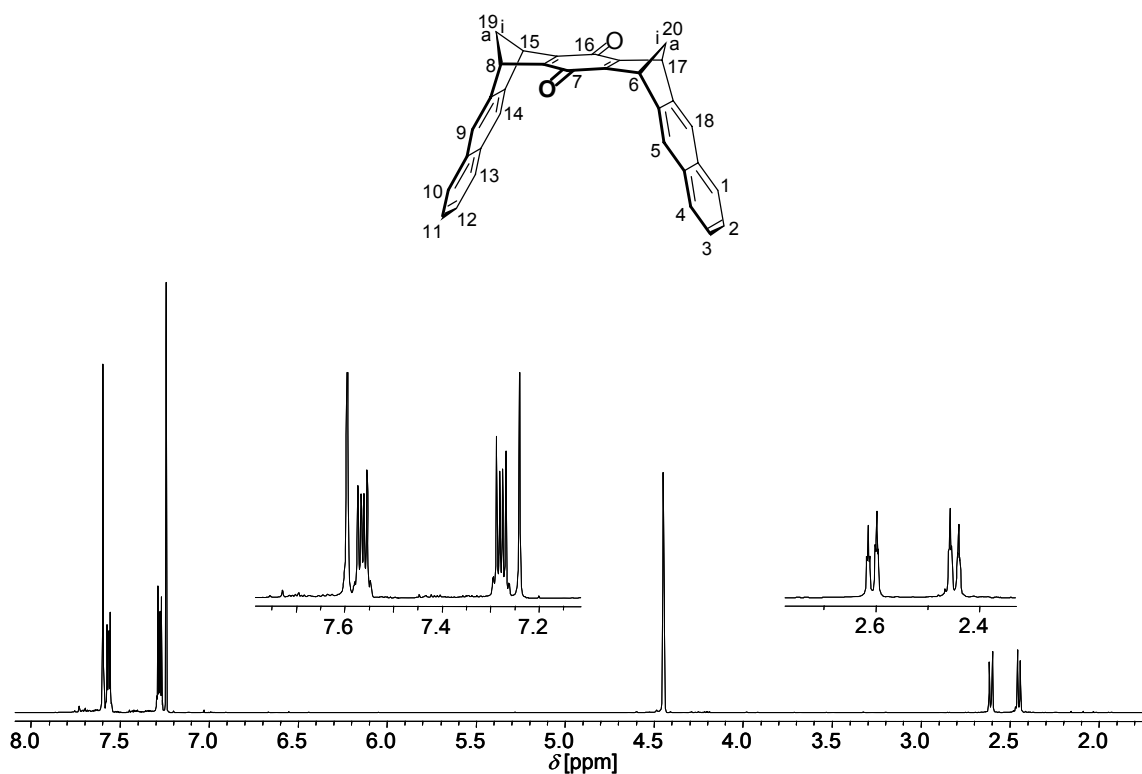
13g: HR-MS (ESI, MeOH, negativer Ionenmodus): m/z = 346.076 gefunden; 346.076 berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2$.

4.3.4 Synthese der Chinonklammern **9h**, **13h** und strukturverwandter Chinone

Modifizierte Synthese von (6 α ,8 α ,15 α ,17 α)-6,8,15,17-Tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen-7,16-dion (**9h**)



200 mg (0.46 mmol) **9c**^[76, 77] werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 200 mg (0.88 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 183 mg (0.42 mmol) des Chinons **9h** als orangeroten Feststoff, Smp. = 164-171 °C. Die Ausbeute beträgt 92 %.



9h: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.45 (d, 2 H, $^2J(19\text{i-H}, 19\text{a-H}) = 8 \text{ Hz}$, 19a-H, 20a-H), 2.60 (d, 2 H, 19i-H, 20i-H), 4.45 (s, 4 H, 6-H, 8-H, 15-H, 17-H), 7.28 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 11-H, 12-H), 7.56 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 10-H, 13-H), 7.60 (s, 4 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H).

9h: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.46 (d, C-6, C-8, C-15, C-17), 65.84 (t, C-19, C-20), 121.57 (d, C-5, C-9, C-14, C-18), 125.80 (d, C-2, C-3, C-11, C-12), 127.70 (d, C-1, C-4, C-10, C-13), 131.93 (s, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 143.75 (s, C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 156.65 (s, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a), 180.91 (s, C-7, C-16).

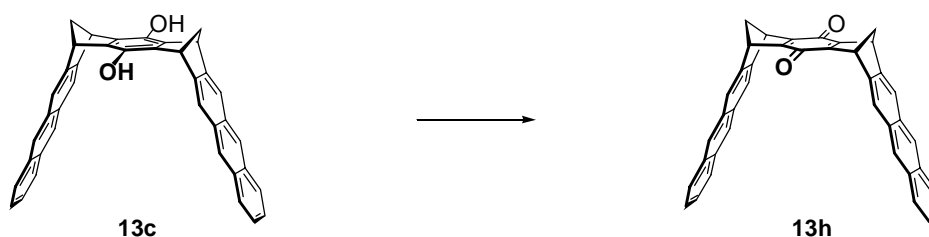
9h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (C-H), 3001 (C-H), 2940 (C-H), 2864 (C-H), 1645 (C=O), 1564 (C=C).

9h: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 241 (4.56), 265 (4.16), 273 (4.23), 281 (4.16), 423 (2.98).

9h: MS (70 eV): m/z (%) = 436 (100) [M^+].

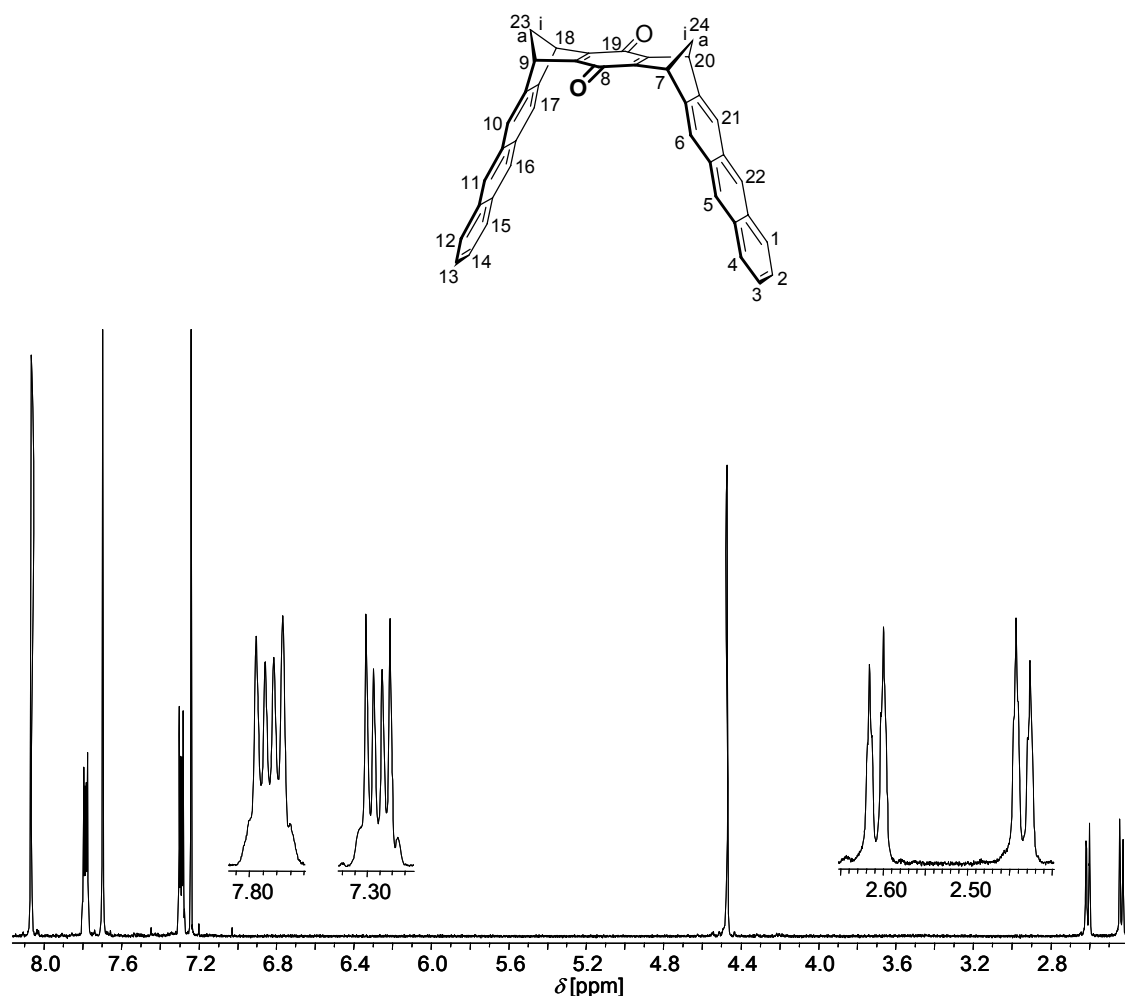
9h: HR-MS (70 eV): m/z = 436.149 gefunden; 436.146 berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Synthese von (7 α ,9 α ,18 α ,20 α)-7,9,18,20-Tetrahydro-7,20:9,18-dimethanononacen-8,19-dion (**13h**)



140 mg (0.26 mmol) des Hydrochinons **13c** werden in 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 130 mg (0.57 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert.

Man erhält 86 mg (0.16 mmol) des Chinons **13h** als dunkelblauen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 61 %.



13h: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.43$ (dt, 2 H, $^2J(23\text{i-H}, 23\text{a-H}) = 8.2$ Hz, $^3J(23\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.4$ Hz, $23\text{a-H}, 24\text{a-H}$), 2.44 (dt, 2 H, $^3J(23\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.4$ Hz, $23\text{i-H}, 24\text{i-H}$), 4.47 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.29 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.70 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.79 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.07 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

13h: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 47.21$ (d, C-7, C-9, C-18, C-20), 63.71 (t, C-23, C-24), 121.38 (d, C-6, C-10, C-17, C-21), 125.11 (d, C-2, C-3, C-13, C-14), 125.99 (d, C-5, C-11, C-16, C-22), 127.81 (d, C-1, C-4, C-12, C-15), 130.52 (s, C-5a, C-10a, C-16a, C-21a), 131.70 (s, C-4a, C-11a, C-15a, C-22a), 142.34 (s, C-6a, C-9a, C-17a, C-20a), 155.56 (s, C-7a, C-8a, C-18a, C-19a), 181.04 (s, C-8, C-19).

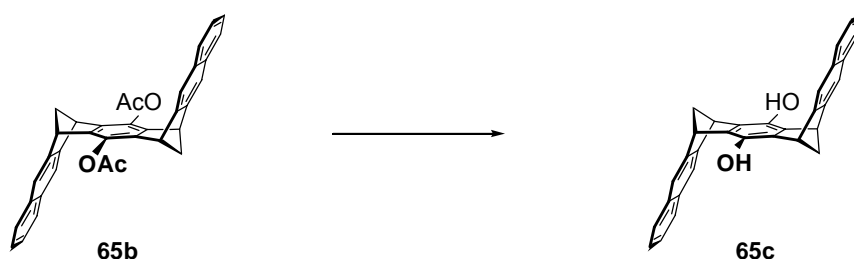
13h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3050 (C-H), 3002 (C-H), 2978 (C-H), 2934 (C-H), 2944 (C-H), 1645 (C=O), 1564 (C=C).

13h: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 319 (3.72), 334 (3.95), 350 (4.08), 370 (3.96), 537 (3.17).

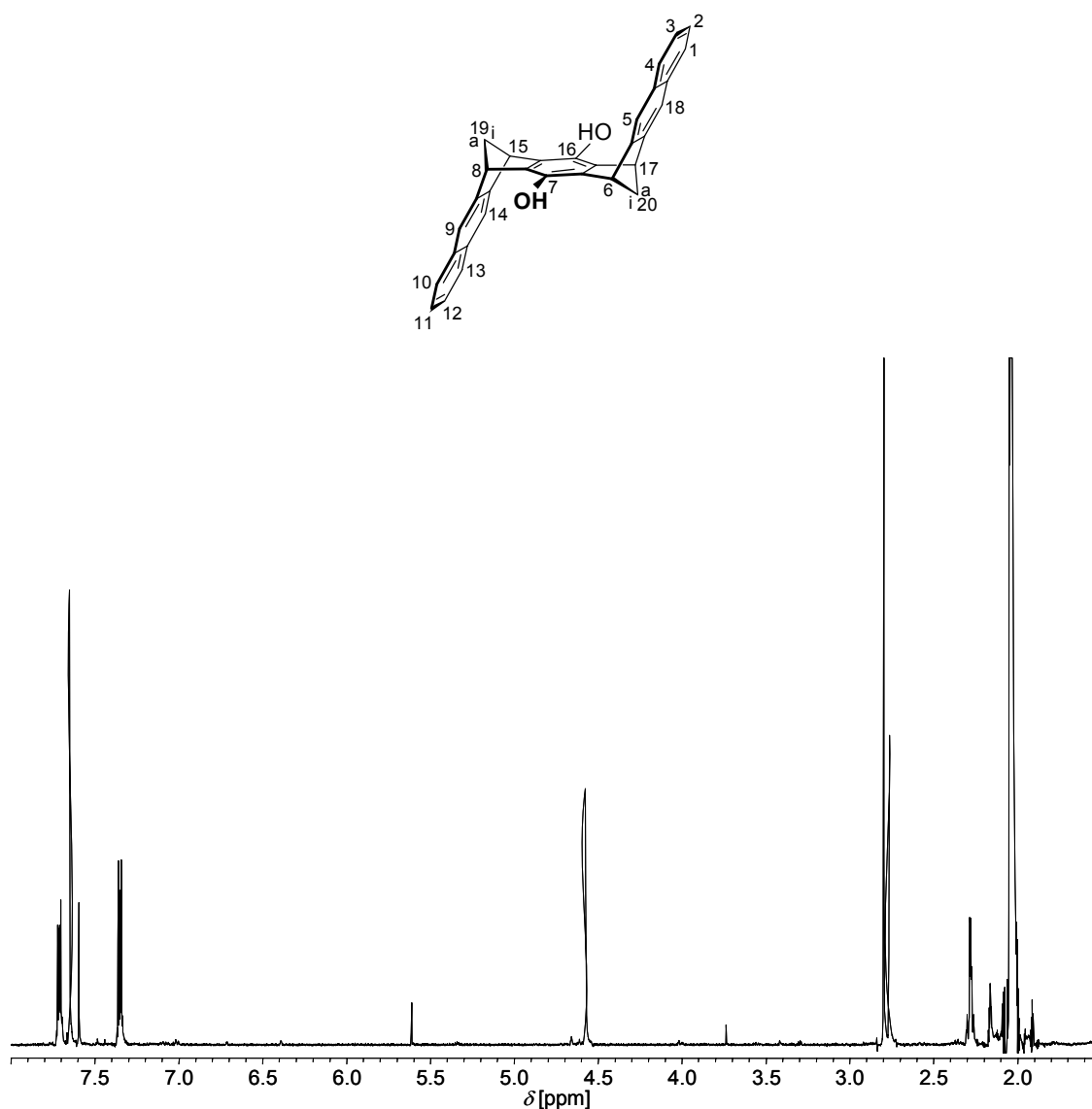
13h: MS (70 eV): m/z (%) = 538 (81) [$\text{M}^+ + 2\text{H}$], 536 (20) [M^+].

13h: HR-MS (70 eV): m/z = 536.178 gefunden; 536.177 berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

Synthese von 7,16-Dihydroxy-(6 α ,8 β ,15 β ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (**65c**)



Zu einer gerührten Suspension aus 300 mg (0.57 mmol) **65b**^[76, 77] und 75 mg (0.69 mmol) Phenylhydrazin in 35 ml Ethanol werden unter Argon 5 ml einer 15 %igen wässrigen NaOH-Lösung zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h liegt eine klare, gelbliche Lösung vor, die man mit 10 ml einer 15 %igen wässrigen HCl-Lösung ansäuert. Nach Zusatz von 100 ml Eiswasser wird **65c** als farbloser Feststoff quantitativ gefällt, filtriert, mit 25 ml Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Man erhält 198 mg (0.45 mmol) **65c** als farblosen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute entspricht 79 %.

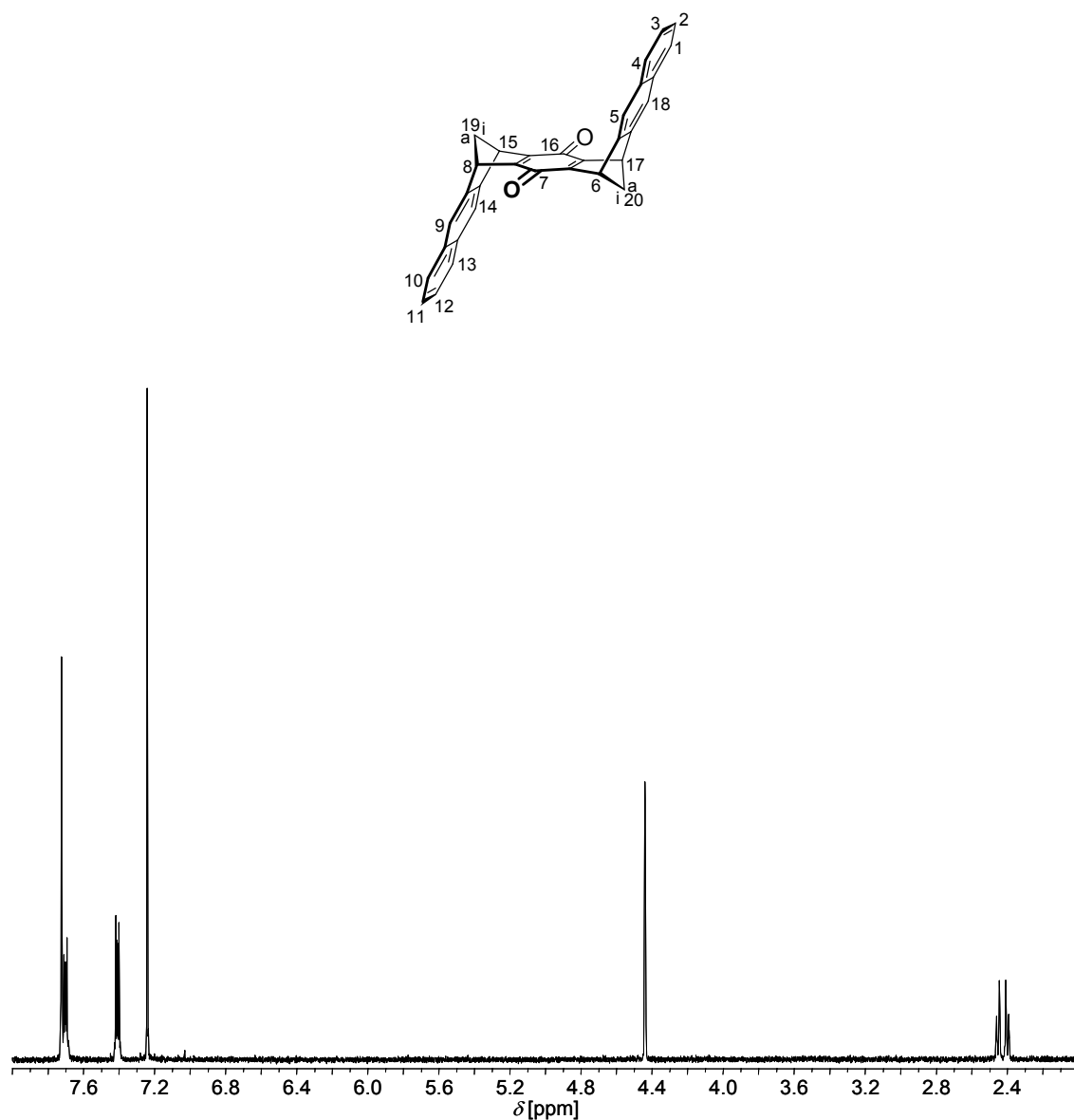


65c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 2.28 (m, 4 H, 19a-H, 19i-H, 20a-H, 20i-H), 4.58 (s, 4 H, 6-H, 8-H, 15-H, 17-H), 7.35 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 11-H, 12-H), 7.59 (s, 2 H, -OH), 7.65 (s, 4 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H), 7.71 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 10-H, 13-H).

65c: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 47.62 (d, C-6, C-8, C-15, C-17), 64.24 (t, C-19, C-20), 120.02 (d, C-5, C-9, C-14, C-18), 125.89 (d, C-2, C-3, C-11, C-12), 128.39 (d, C-1, C-4, C-10, C-13), 133.14 (s, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 135.27 (s, C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 140.57 (s, C-7, C-16), 148.99 (s, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a).

65c: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3350 (O-H), 3057 (C-H), 3049 (C-H), 3003 (C-H), 2993 (C-H), 2973 (C-H), 2936 (C-H), 1481 (C=C), 1284 (C-O).

100 mg (0.23 mmol) **65c** werden in 15 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 100 mg (0.44 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 91 mg (0.21 mmol) des Chinons **65h** als orangen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 91 %.



65h: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.40$ (dt, 2 H, $^2J(19\text{i-H}, 19\text{a-H}) = 8.4$ Hz, $^3J(19\text{a-H}, 8\text{-H}) = 1.4$ Hz, $19\text{a-H}, 20\text{a-H}$), 2.45 (dt, 2 H, $^3J(19\text{i-H}, 8\text{-H}) = 1.6$ Hz, $19\text{i-H}, 20\text{i-H}$), 4.44 (s, 4 H, $6\text{-H}, 8\text{-H}, 15\text{-H}, 17\text{-H}$), 7.41 (m, 4 H, $2\text{-H}, 3\text{-H}, 11\text{-H}, 12\text{-H}$), 7.70 (m, 4 H, $1\text{-H}, 4\text{-H}, 10\text{-H}, 13\text{-H}$), 7.72 (s, 4 H, $5\text{-H}, 9\text{-H}, 14\text{-H}, 18\text{-H}$).

65h: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 47.43$ (d, C-6, C-8, C-15, C-17), 65.70 (t, C-19, C-20), 121.57 (d, C-5, C-9, C-14, C-18), 126.05 (d, C-2, C-3, C-11, C-12), 127.83 (d, C-1, C-4, C-10, C-13), 132.04 (s, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 144.23 (s, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a), 156.52 (s, C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 180.92 (s, C-7, C-16).

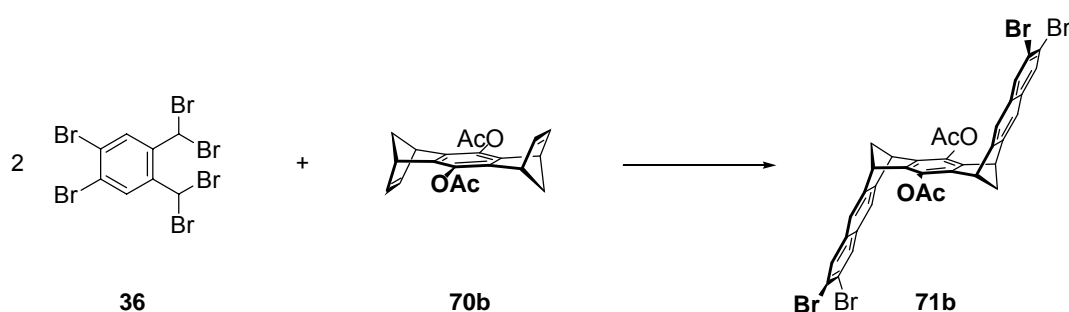
65h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (C-H), 3020 (C-H), 2976 (C-H), 2929 (C-H), 2865 (C-H), 1636 (C=O), 1572 (C=C).

65h: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 264 (4.39), 273 (4.40), 282 (4.31), 318 (3.26), 425 (3.19).

65h: MS (70 eV): m/z (%) = 438 (100) [$\text{M}^+ + 2\text{H}$], 436 (46) [M^+].

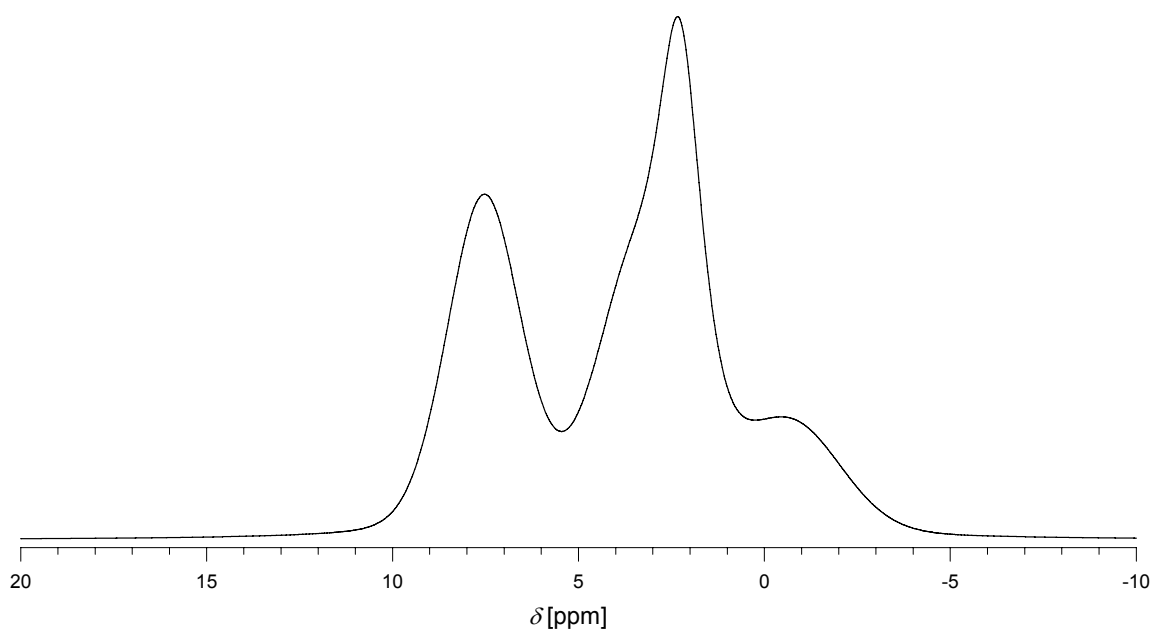
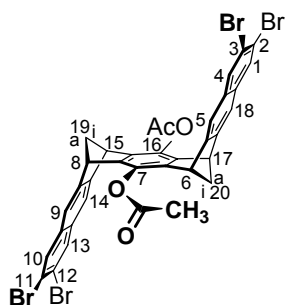
65h: HR-MS (70 eV): m/z = 436.149 gefunden; 436.146 berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Synthese von 7,16-Diacetoxy-2,3,11,12-tetrabrom-(6 α ,8 β ,15 β ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (**71b**)



Die Mischung aus 4 g (12.41 mmol) **70b**,^[68, 86] 56 g (96.63 mmol) **36**,^[94, 95] 92 g (613.78 mmol) NaI, 20 g (198.22 mmol) wasserfreiem CaCO_3 und 300 mL wasserfreiem DMF wird für 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension unter Vakuum (100 mbar) für 5 h bei 55 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die noch auf 55 °C temperierte Reaktionsmischung auf 1200 g Eis gegossen und das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen gesättigter wässriger NaHSO_3 -Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun nach hellgelb). Nach Zugabe von 400 mL CH_2Cl_2 wird das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt, intensiv durchmischt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Feststoff wird erneut in einen Scheidetrichter überführt und mit 400 mL Wasser und 400 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach intensiver Durchmischung trennen sich nach kurzer Wartezeit die Phasen. Die organische Suspension wird abgetrennt, fünfmal mit je 400 mL Wasser gewaschen und erneut über eine G3-Fritte vom Feststoff befreit. Der Feststoff

wird dreimal mit je 100 mL CH_2Cl_2 gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält somit 6.4 g (7.64 mmol) **71b** als farblosen Feststoff, Smp. $> 300\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 62 %.



71b: ^1H -NMR (500 MHz, 30 kHz MAS): δ [ppm] = -0.8 (19a-H, 20a-H, 19i-H, 20i-H), 2.3, 3.4 (6-H, 8-H, 15-H, 17-H, - CH_3), 7.5 (1-H, 4-H, 5-H, 9-H, 10-H, 13-H, 14-H, 18-H).

71b: ^{13}C -NMR (75.47 MHz, 7.6 kHz MAS): δ [ppm] = 21.9 (-CH₃), 47.2 (C-6, C-8, C-15, C-17), 63.3 (C-19, C-20), 118.2 (C-5, C-9, C-14, C-18), 120.2 (C-2, C-3, C-11, C-12), 132.0 (C-1, C-4, C-10, C-13, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 137.4 (C-7, C-16), 140.8 (C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 148.6 (C-5a, C-8a, C-14a, C-17a), 167.7 (C=O). Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Lösungs- und Festkörperspektren der Verbindung **76b**.

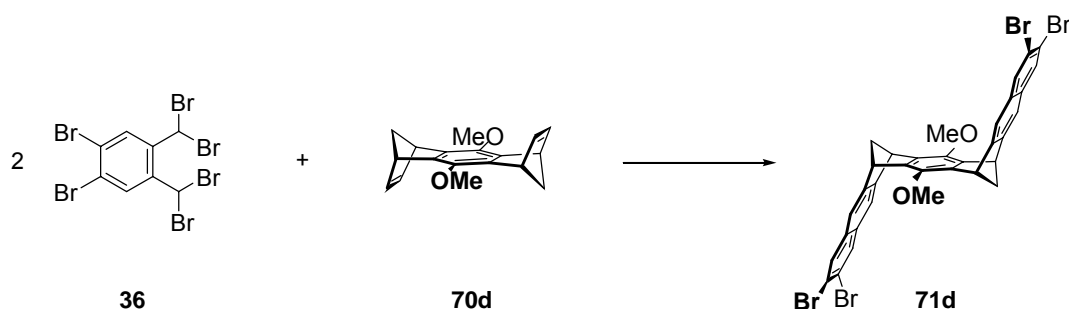
71b: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3014 (C-H), 2993 (C-H), 2939 (C-H), 1762 (C=O), 1470 (C=C), 1211 (C-O).

71b: UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 256 (5.03), 276 (4.62), 287 (4.56), 319 (3.66), 334 (3.73).

71b: MS (70 eV): m/z (%) = 838 (58) [M^+], 796 (39) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$], 754 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{CO}$], 43 (51) [CH_3CO^+].

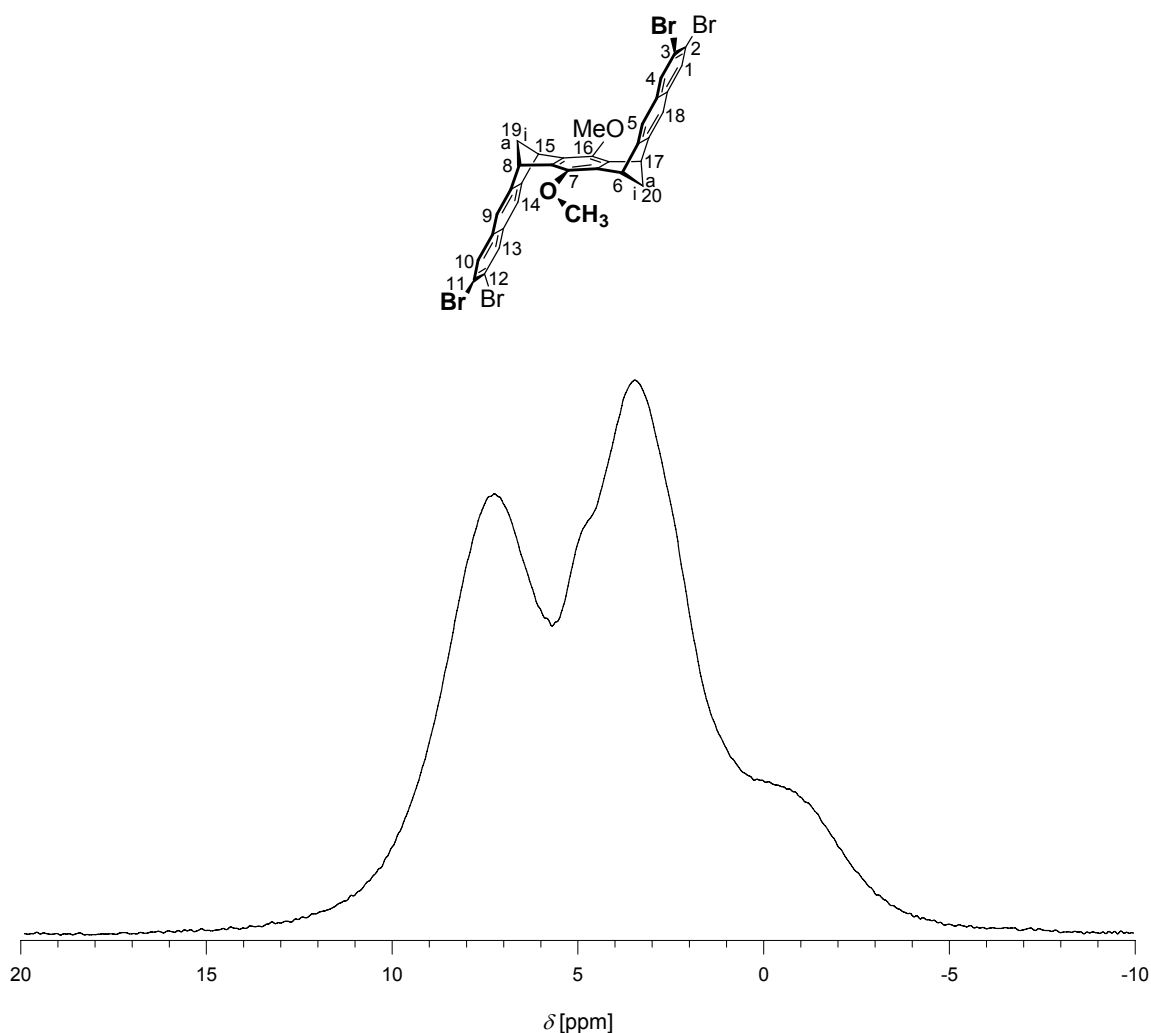
71b: HR-MS (ESI, MeOH, positiver Ionenmodus): m/z = 860.815 gefunden; 860.812 berechnet für C₃₆H₂₂Br₄NaO₄; Isotopenmuster: m/z (%) = 856.801 (21), 858.822 (48), 860.815 (100), 862.818 (46), 864.807 (26).

Synthese von 2,3,11,12-Tetrabrom-7,16-dimethoxy-(6 α ,8 β ,15 β ,17 α)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (**71d**)



Die Mischung aus 4 g (15.02 mmol) **70d**,^[68, 86] 68 g (117.33 mmol) **36**,^[94, 95] 111 g (740.54 mmol) NaI, 24 g (239.78 mmol) wasserfreiem CaCO₃ und 360 mL wasserfreiem DMF wird für 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die

Suspension unter Vakuum (100 mbar) für 5 h bei 55 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die noch auf 55 °C temperierte Reaktionsmischung auf 1200 g Eis gegossen und das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen gesättigter wässriger NaHSO₃-Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun nach hellgelb). Nach Zugabe von 400 mL CH₂Cl₂ wird das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt, intensiv durchmischt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Feststoff wird erneut in einen Scheidetrichter überführt und mit 400 mL Wasser und 400 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach intensiver Durchmischung trennen sich nach kurzer Wartezeit die Phasen. Die organische Suspension wird abgetrennt, fünfmal mit je 400 mL Wasser gewaschen und erneut über eine G3-Fritte vom Feststoff befreit. Der Feststoff wird dreimal mit je 100 mL CH₂Cl₂ gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält somit 5.3 g (6.78 mmol) **71d** als farblosen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 45 %.



71d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 kHz MAS): $\delta[\text{ppm}] = -0.8$ (19a-H, 20a-H, 19i-H, 20i-H), 3.4 (6-H, 8-H, 15-H, 17-H, -OCH₃), 7.4 (1-H, 4-H, 5-H, 9-H, 10-H, 13-H, 14-H, 18-H).

71d: $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, 11 kHz MAS): $\delta[\text{ppm}] = 47.3$ (C-6, C-8, C-15, C-17), 61.5 (-OCH₃, C-19, C-20), 118.5 (C-5, C-9, C-14, C-18, C-2, C-3, C-11, C-12), 131.3 (C-1, C-4, C-10, C-13, C-4a, C-9a, C-13a, C-18a), 139.7 (C-6a, C-7a, C-15a, C-16a), 145.9 (C-7, C-16), 148.9 (C-5a, C-8a, C-14a, C-17a). Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Lösungs- und Festkörperspektren der Verbindung **76d**.

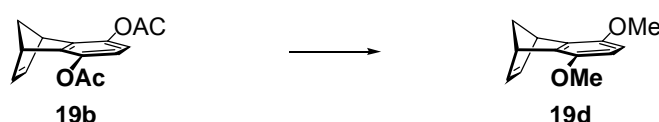
71d: IR (KBr) $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2991$ (C-H), 2939 (C-H), 1484 (C=C), 1288 (C-O).

71d: UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$) = 245 (5.03), 266 (4.92), 320 (3.70), 335 (3.84).

71d: MS (70 eV): m/z (%) = 782 (100) [M^+], 767 (61) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 702 (49) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; Isotopenmuster: m/z (%) = 778 (17), 780 (64), 782 (100), 784 (67), 786 (22).

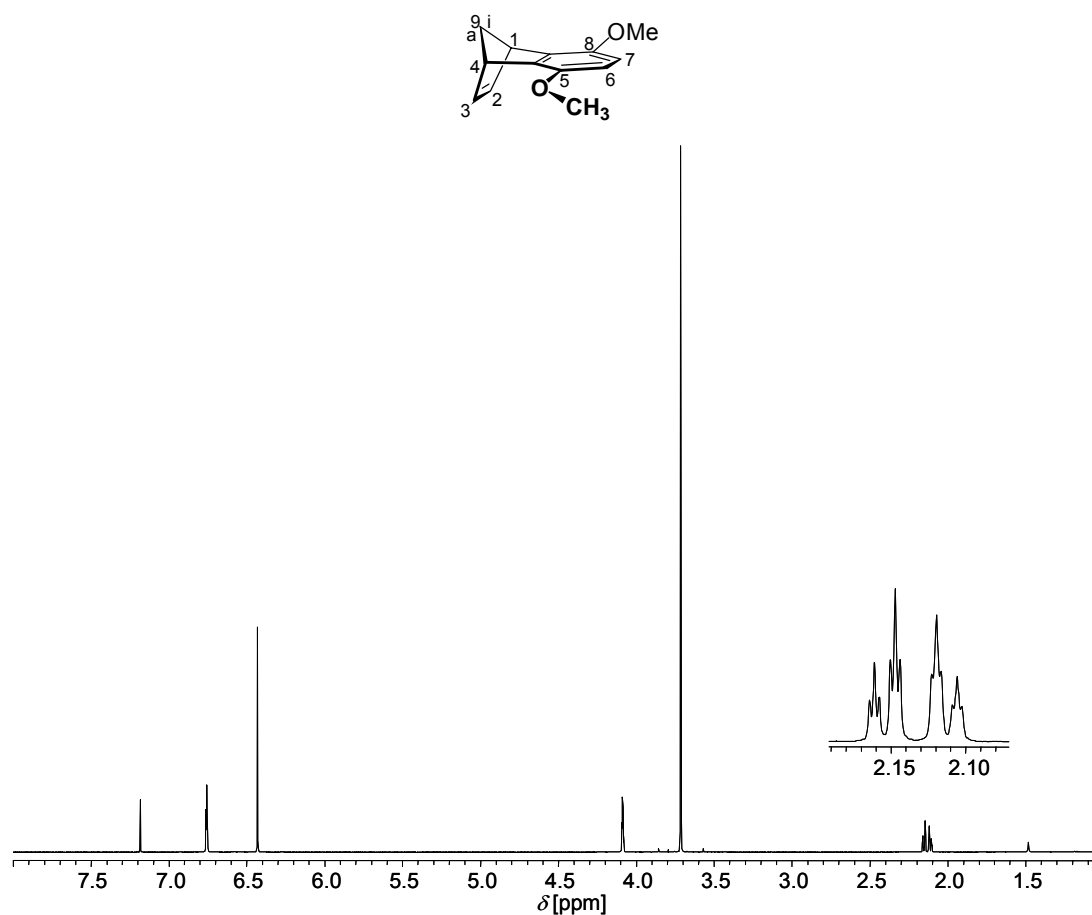
71d: HR-MS (70 eV): $m/z = 777.836$ gefunden; 777.835 berechnet für C₃₄H₂₂Br₄O₄.

Modifizierte Synthese von 5,8-Dimethoxy-1,4-dihydro-1,4-methanonaphthalin (**19d**)



Eine Suspension aus 10 g (38.72 mmol) **19b**,^[152, 153] 2 g (18.49 mmol) Phenylhydrazin und 16 g (285.15 mmol) fein gemörsertem KOH in 250 mL Isopropanol wird für 3 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Anschließend werden 4 g (35.65 mmol) Kalium-*tert.*-Butanolat und nachfolgend 30 mL (481.84 mmol) Methyljodid unter Rühren der Reaktionsmischung zugefügt. Die Suspension wird für weitere 3 h unter Argon gerührt und nachfolgend unter starkem Rühren mit 700 mL 1 M HCl versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit 200 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ethanol

umkristallisiert. Man erhält 4 g (19.78 mmol) **19d** als farblose Nadeln, Smp. = 77 °C. Die Ausbeute beträgt 51 %.



19d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.17 (dt, 1 H, $^2J(9\text{i-H}, 9\text{a-H}) = 6.9$ Hz, $^3J(9\text{a-H}, 1\text{-H}) = 1.6$ Hz, 9a-H), 2.21 (dt, 1 H, $^3J(9\text{i-H}, 1\text{-H}) = 1.6$ Hz, 9i-H), 3.77 (s, 6 H, -OCH₃), 4.14 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 6.49 (s, 2 H, 6-H, 7-H), 6.82 (t, 2 H, $^3J(2\text{-H}, 1\text{-H}) = 1.9$ Hz, 2-H, 3-H).

19d: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.14 (d, C-1, C-4), 56.45 (q, -OCH₃), 70.27 (t, C-9), 109.69 (d, C-6, C-7), 140.65 (s, C-4a, C-8a), 143.11 (d, C-2, C-3), 148.87 (s, C-5, C-8).

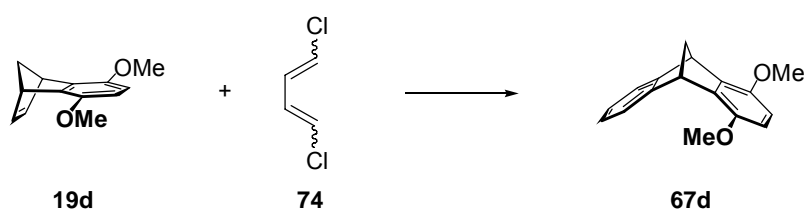
19d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3077 (C-H), 3000 (C-H), 2954 (C-H), 2924 (C-H), 2857 (C-H), 2829 (C-H), 1494 (C=C), 1255 (C-O).

19d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 296 (3.46).

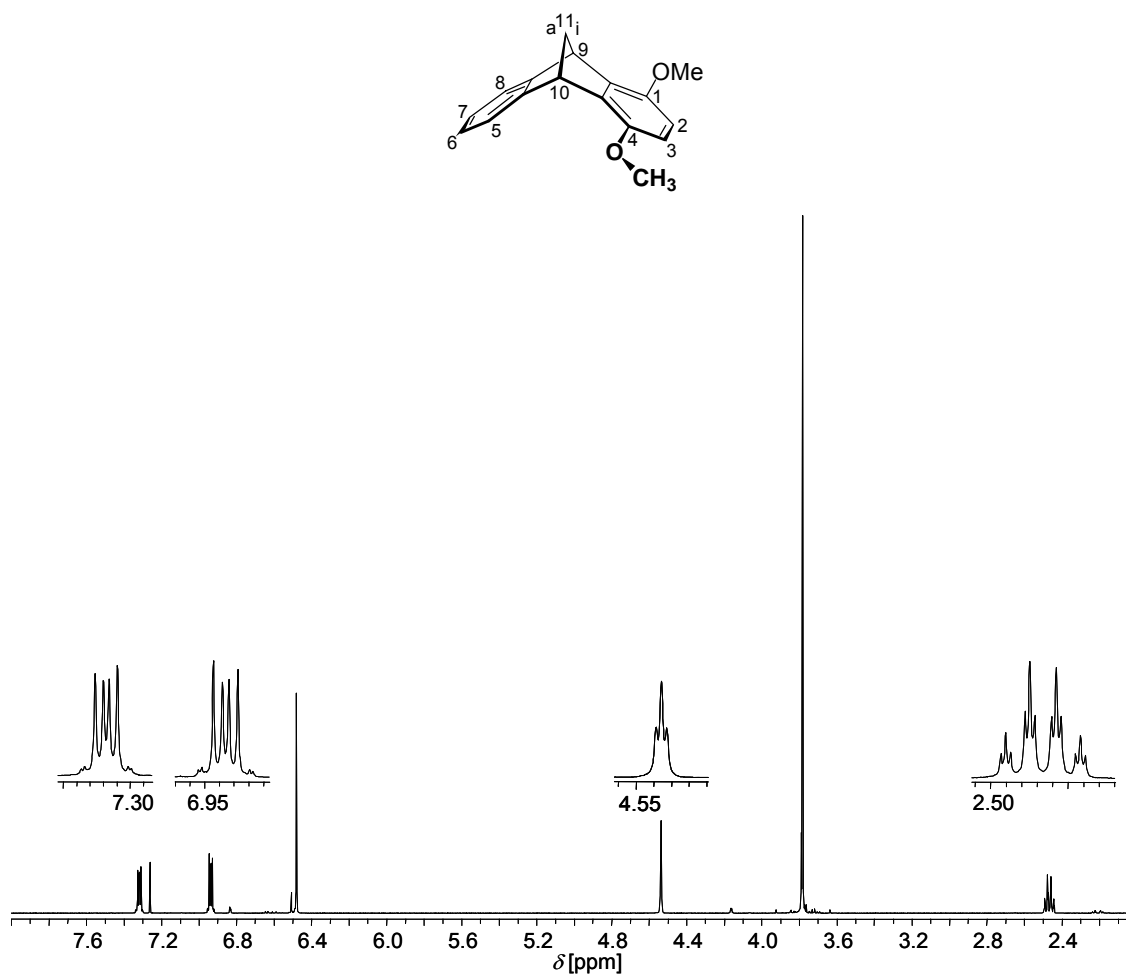
19d: MS (70 eV): m/z (%) = 202 (79) [M^+], 187 (100) [$M^+ - CH_3$], 176 (10) [$M^+ - C_2H_2$], 171 (34) [$M^+ - OCH_3$].

19d: HR-MS (70 eV): m/z = 202.099 gefunden; 202.099 berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$.

Modifizierte Synthese von 1,4-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-methanoanthracen (**67d**)



Eine Lösung aus 1.5 g (7.42 mmol) **19d**, 83 mg (0.38 mmol) Phenyl-2-naphthylamin und 3.75 g (30.49 mmol) des *cis/trans*-Isomerengemischs von 1,4-Dichlorbutadien (**74**)^[158] wird in einer Glasampulle für 7 Tage im Röhrenofen auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Dichlorbutadiens im Vakuum wird der Rückstand in 60 mL trockenem THF mit 2.25 g (20.05 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat unter Rückfluss für 24 h erhitzt. Die überschüssige Base wird durch Zugabe von 2 mL Wasser zersetzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) chromatographiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben mit Ethanol. Umkristallisation aus Ethanol liefert 190 mg (0.75 mmol) **67d** als farblosen Feststoff, Smp. = 141 °C. Die Ausbeute beträgt 10 %.



67d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.45$ (dt, 1 H, $^2J(11\text{i-H}, 11\text{a-H}) = 7.7$ Hz, $^3J(11\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.5$ Hz, 11a-H), 2.48 (dt, 1 H, $^3J(11\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.6$ Hz, 11i-H), 3.78 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.54 (t, 2 H, 9-H, 10-H), 6.48 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 6.94 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.32 (m, 2 H, 5-H, 8-H).

67d: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 47.91$ (d, C-9, C-10), 56.57 (q, $-\text{OCH}_3$), 67.46 (t, C-11), 110.22 (d, C-2, C-3), 121.93 (d, C-5, C-8), 124.92 (d, C-6, C-7), 139.66 (s, C-4a, C-9a), 148.83 (s, C-1, C-4), 150.66 (s, C-8a, C-10a).

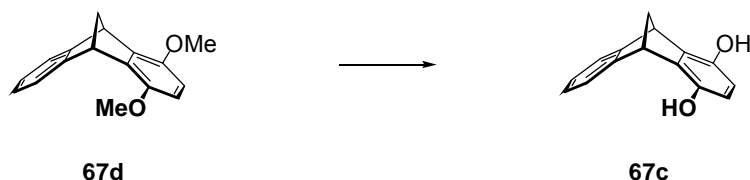
67d: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3070$ (C-H), 3047 (C-H), 3010 (C-H), 2999 (C-H), 2991 (C-H), 2951 (C-H), 2937 (C-H), 2904 (C-H), 2832 (C-H), 1499 (C=C), 1258 (C-O).

67d: UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$) = 270 (3.43), 275 (3.44), 295 (3.51).

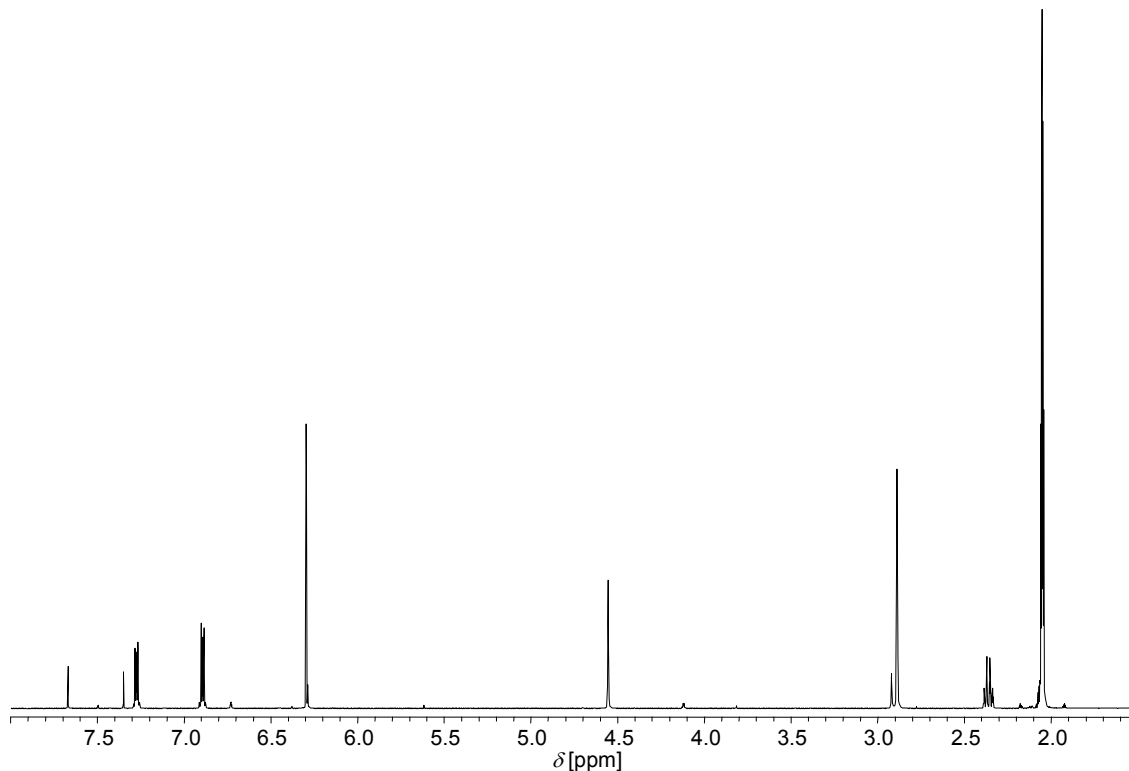
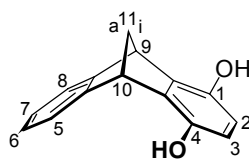
67d: MS (70 eV): m/z (%) = 252 (85) $[\text{M}^+]$, 237 (100) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 221 (13) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$.

67d: HR-MS (70 eV): $m/z = 252.114$ gefunden; 252.115 berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$.

Synthese von 1,4-Dihydroxy-9,10-dihydro-9,10-methanoanthracen (**67c**)



Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung aus 72 mg (0.29 mmol) **67d** in 20 mL trockenem Dichlormethan wird mit 540 μL (5.61 mmol) BBr_3 versetzt. Die Reaktionsmischung lässt man langsam im Dewar auftauen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Lösung mit Eiswasser gekühlt, das überschüssige BBr_3 durch vorsichtige Zugabe von 3 mL Methanol zersetzt und die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel bereit. Das zurückbleibende braune Öl wird mit 5 mL Wasser versetzt, wodurch ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird über eine G-4 Fritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Umkristallisation aus Chloroform liefert 52 mg (0.23 mmol) **67c** als farblose Nadeln, Zersetzung $> 230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 79 %.



67c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): $\delta[\text{ppm}] = 2.34$ (dt, 1 H, $^2J(11\text{i-H}, 11\text{a-H}) = 7.7$ Hz, $^3J(11\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.7$ Hz, 11a-H), 2.38 (dt, 1 H, $^3J(11\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.6$ Hz, 11i-H), 2.89 (s, 2 H, -OH), 4.55 (t, 2 H, 9-H, 10-H), 6.30 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 6.89 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.28 (m, 2 H, 5-H, 8-H).

67c: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6): $\delta[\text{ppm}] = 47.30$ (d, C-9, C-10), 65.99 (t, C-11), 113.92 (d, C-2, C-3), 121.48 (d, C-5, C-8), 124.48 (d, C-6, C-7), 135.97 (s, C-4a, C-9a), 144.49 (s, C-1, C-4), 150.71 (s, C-8a, C-10a).

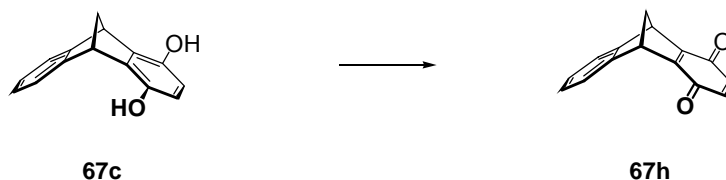
67c: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3247$ (O-H), 3068 (C-H), 2993 (C-H), 2972 (C-H), 2939 (C-H), 2868 (C-H), 1490 (C=C), 1270 (C-O).

67c: UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$) = 270 (3.27), 274 (3.30), 295 (3.41).

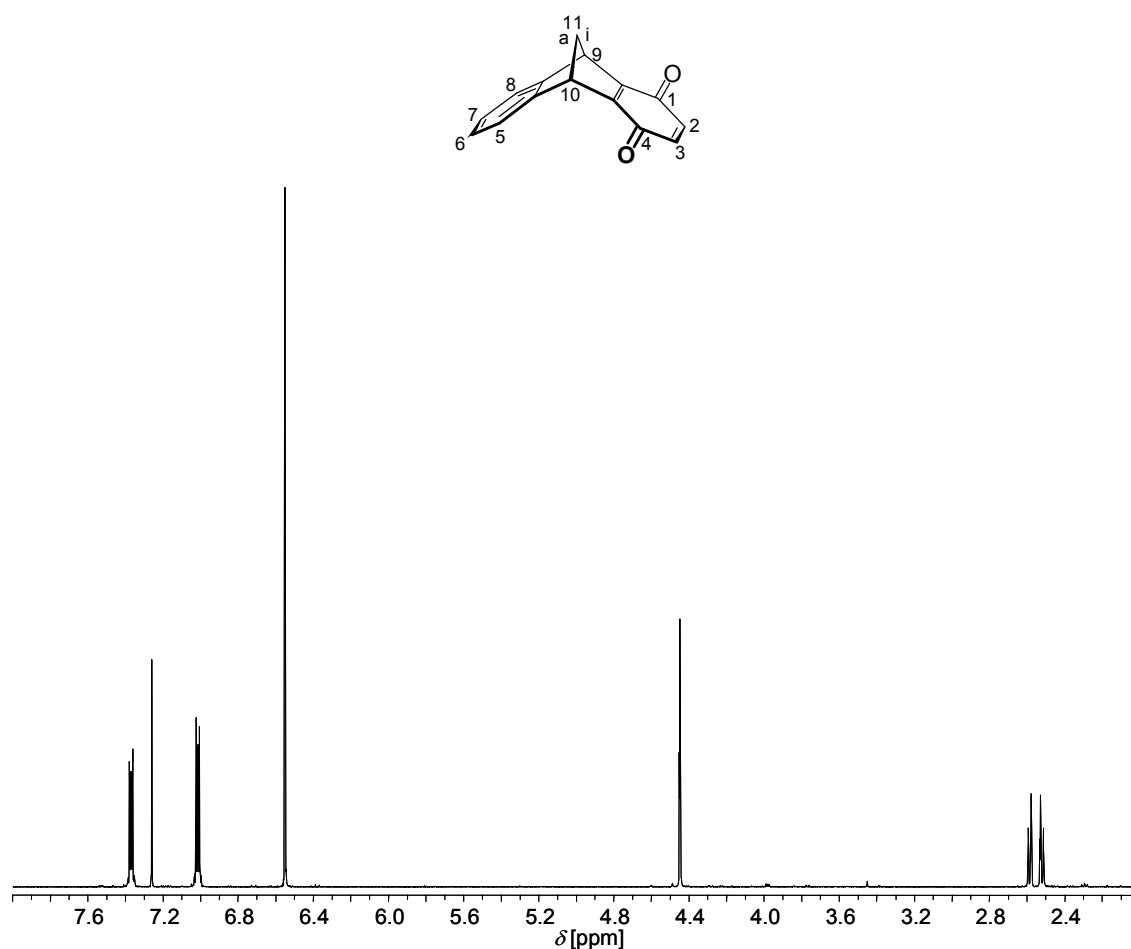
67c: MS (70 eV): m/z (%) = 224 (100) [M^+], 207 (5) [$\text{M}^+ \text{-OH}$].

67c: HR-MS (70 eV): $m/z = 224.084$ gefunden; 224.084 berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$.

Synthese von 9,10-dihydro-9,10-methanoanthracen-1,4-dion (**67h**)



30 mg (0.13 mmol) **67c** werden in 15 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 70 mg (0.31 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 27 mg (0.12 mmol) des Chinons **67h** als gelben Feststoff, Zersetzung $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 92 %.



67h: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.52 (dt, 1 H, $^2J(11\text{i-H}, 11\text{a-H}) = 8.1$ Hz, $^3J(11\text{a-H}, 9\text{-H}) = 1.6$ Hz, 11a-H), 2.58 (dt, 1 H, $^3J(11\text{i-H}, 9\text{-H}) = 1.6$ Hz, 11i-H), 4.45 (t, 2 H, 9-H, 10-H), 6.55 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.01 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.37 (m, 2 H, 5-H, 8-H).

67h: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 48.62 (d, C-9, C-10), 69.56 (t, C-11), 123.34 (d, C-5, C-8), 125.70 (d, C-6, C-7), 135.95 (d, C-2, C-3), 148.02 (s, C-8a, C-10a), 158.94 (s, C-4a, C-9a), 184.12 (s, C-1, C-4).

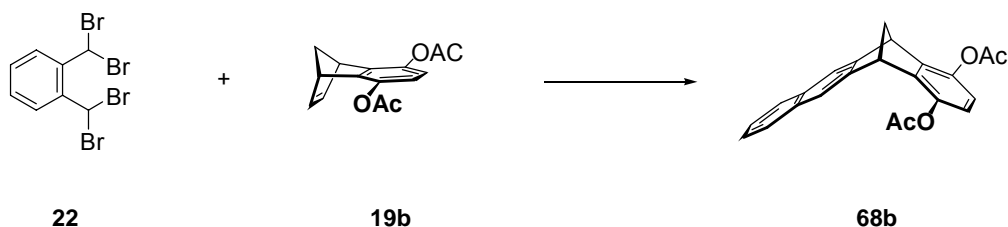
67h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 (O-H), 3055 (C-H), 3019 (C-H), 2983 (C-H), 2935 (C-H), 2855 (C-H), 1645 (C=O), 1452 (C=C).

67h: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) = 258 (4.12), 325 (2.79), 392 (2.56).

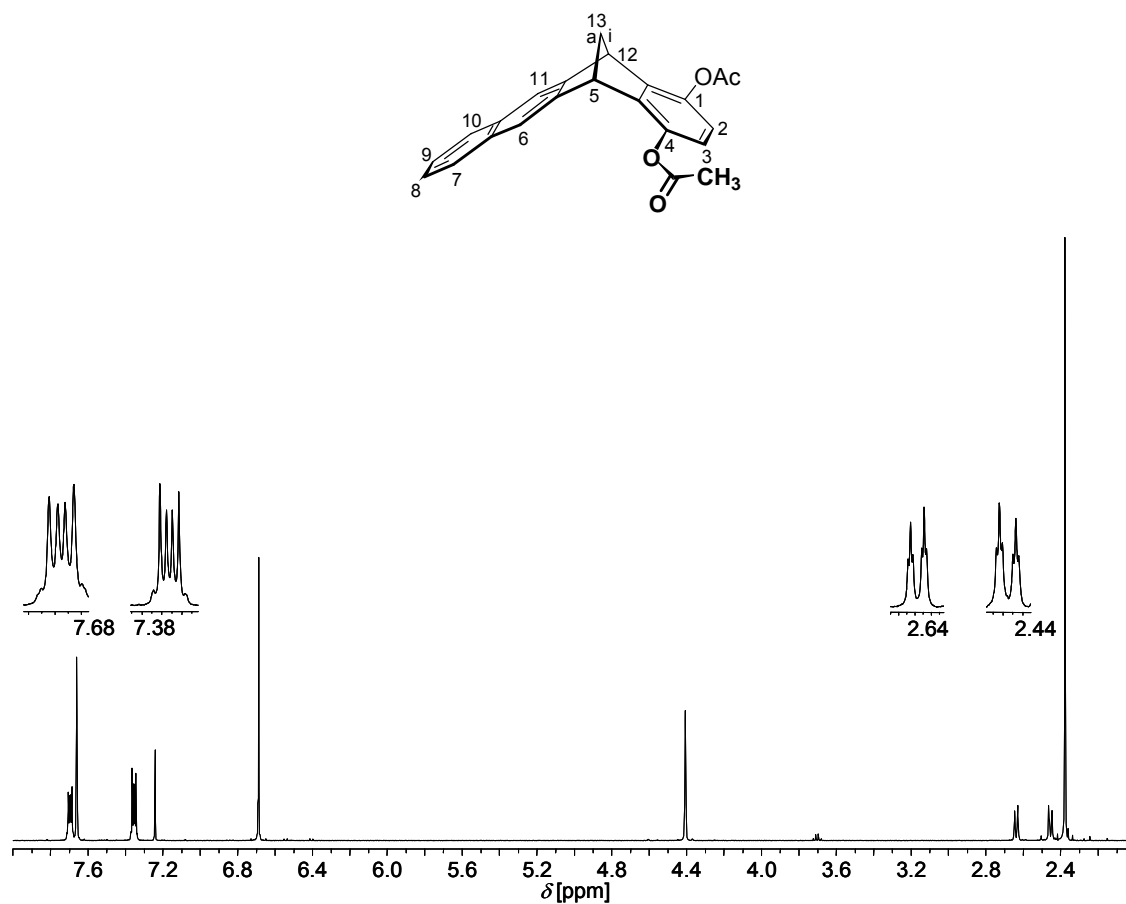
67h: MS (70 eV): m/z (%) = 224 (33) [$\text{M}^+ + 2\cdot\text{H}$], 222 (100) [M^+].

67h: HR-MS (70 eV): $m/z = 222.067$ gefunden; 222.068 berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$.

Synthese von 1,4-Diacetoxy-5,12-dihydro-5,12-methanotetracen (**68b**)



Die Mischung aus 4 g (15.49 mmol) **19b**^[152, 153], 25 g (59.28 mmol) **22**, 60 g (400.29 mmol) NaI, 20 g (198.22 mmol) wasserfreiem $CaCO_3$ und 300 mL wasserfreiem DMF wird für 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension unter Vakuum (100 mbar) für 5 h bei 55 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die noch auf 55 °C temperierte Reaktionsmischung auf 1200 g Eis gegossen und das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen gesättigter wässriger $NaHSO_3$ -Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun nach hellgelb). Nach Zugabe von 400 mL CH_2Cl_2 wird das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt, intensiv durchmischt und anschließend durch Filtration über einer G3-Fritte von Calciumsalzen befreit. Nach erfolgter Filtration werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 500 mL einer gesättigten wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung und fünfmal mit je 500 mL Wasser gewaschen und nachfolgend über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach dem entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Die Produktfraktion wird vom Lösemittel befreit und der hellgelbe Feststoff aus einem Ethanol/Chloroformgemisch umkristallisiert. Man erhält 4.08 g (11.38 mmol) **68b** als farblose Plättchen, Smp. = 152 °C. Die Ausbeute beträgt 74 %.



68b: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.38 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2.46 (dt, 1 H, $^2J(13\text{i-H}, 13\text{a-H}) = 8.4 \text{ Hz}$, $^3J(13\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.5 \text{ Hz}$, 13a-H), 2.64 (dt, 1 H, $^3J(13\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5 \text{ Hz}$, 13i-H), 4.41 (t, 2 H, 5-H, 12-H), 6.69 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.35 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 7.66 (s, 2 H, 6-H, 11-H), 7.70 (m, 2 H, 7-H, 10-H).

68b: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20.96 (q, $-\text{CH}_3$), 48.25 (d, C-5, C-12), 64.16 (t, C-13), 120.11 (d, C-2, C-3), 120.48 (d, C-6, C-11), 125.44 (d, C-8, C-9), 127.81 (d, C-7, C-10), 132.28 (s, C-6a, C-10a), 142.26 (s, C-1, C-4), 142.61 (s, C-4a, C-12a), 145.32 (s, C-5a, C-11a), 168.85 (s, C=O).

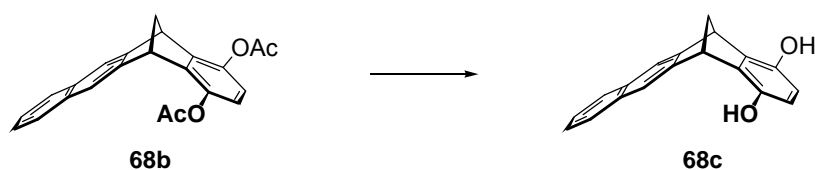
68b: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055 (C-H), 3022 (C-H), 2993 (C-H), 2955 (C-H), 2935 (C-H), 1770 (C=O), 1590 (C=C), 1227 (C-O).

68b: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 266 (3.94), 275 (3.88), 308 (2.72), 322 (2.67).

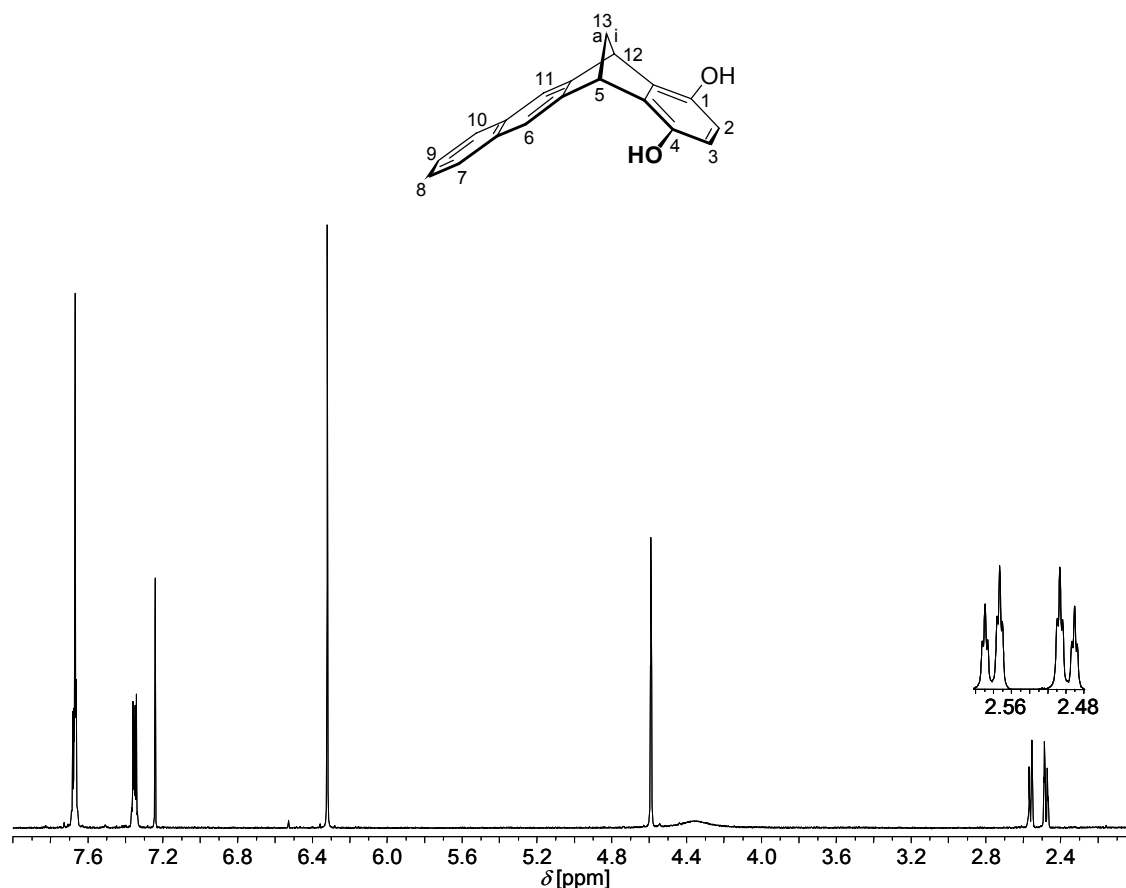
68b: MS (70 eV): m/z (%) = 358 (1) [M^+], 274 (100) [$M^+ - CH_2CO$], 43 (14) [CH_3CO^+].

68b: HR-MS (ESI, MeOH, positiver Ionenmodus): m/z = 381.108 gefunden; 381.110 berechnet für $C_{23}H_{18}NaO_4$.

Synthese von 1,4-Dihydroxy-5,12-dihydro-5,12-methanotetracen (**68c**)



Zu einer gerührten Suspension aus 200 mg (0.56 mmol) **68b** und 75 mg (0.69 mmol) Phenylhydrazin in 20 ml Ethanol werden unter Argon 0.8 ml einer 15 %igen wässrigen NaOH-Lösung zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 min liegt eine klare gelbliche Lösung vor, die man nach 1 h mit 2 ml einer 15 %igen wässrigen HCl-Lösung ansäuert. Nach Zusatz von 150 ml Eiswasser wird **68c** als farbloser Feststoff quantitativ gefällt, filtriert, mit 25 ml Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Man erhält 137 mg (0.50 mmol) **68c** als farblosen Feststoff, Smp. = 221 °C. Die Ausbeute beträgt 95 %.



68c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.48$ (dt, 1 H, $^2J(13\text{i-H}, 13\text{a-H}) = 8.2$ Hz, $^3J(13\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 13a-H), 2.56 (dt, 1 H, $^3J(13\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 13i-H), 4.36 (s, -OH), 4.59 (t, 2 H, 5-H, 12-H), 6.32 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.35 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 7.66 (s, 2 H, 6-H, 11-H), 7.67 (m, 2 H, 7-H, 10-H).

68c: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 46.88$ (d, C-5, C-12), 64.03 (t, C-13), 114.47 (d, C-2, C-3), 119.74 (d, C-6, C-11), 125.38 (d, C-8, C-9), 127.70 (d, C-7, C-10), 132.18 (s, C-6a, C-10a), 135.92 (s, C-4a, C-12a), 143.83 (s, C-1, C-4), 146.46 (s, C-5a, C-11a).

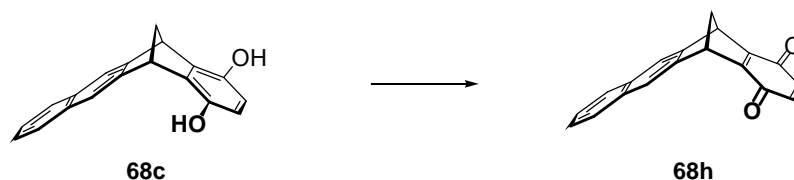
68c: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3299$ (O-H), 3060 (C-H), 3026 (C-H), 3004 (C-H), 2983 (C-H), 2946 (C-H), 1485 (C=C), 1272 (C-O).

68c: UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$) = 242 (4.66), 274 (3.96), 286 (3.90).

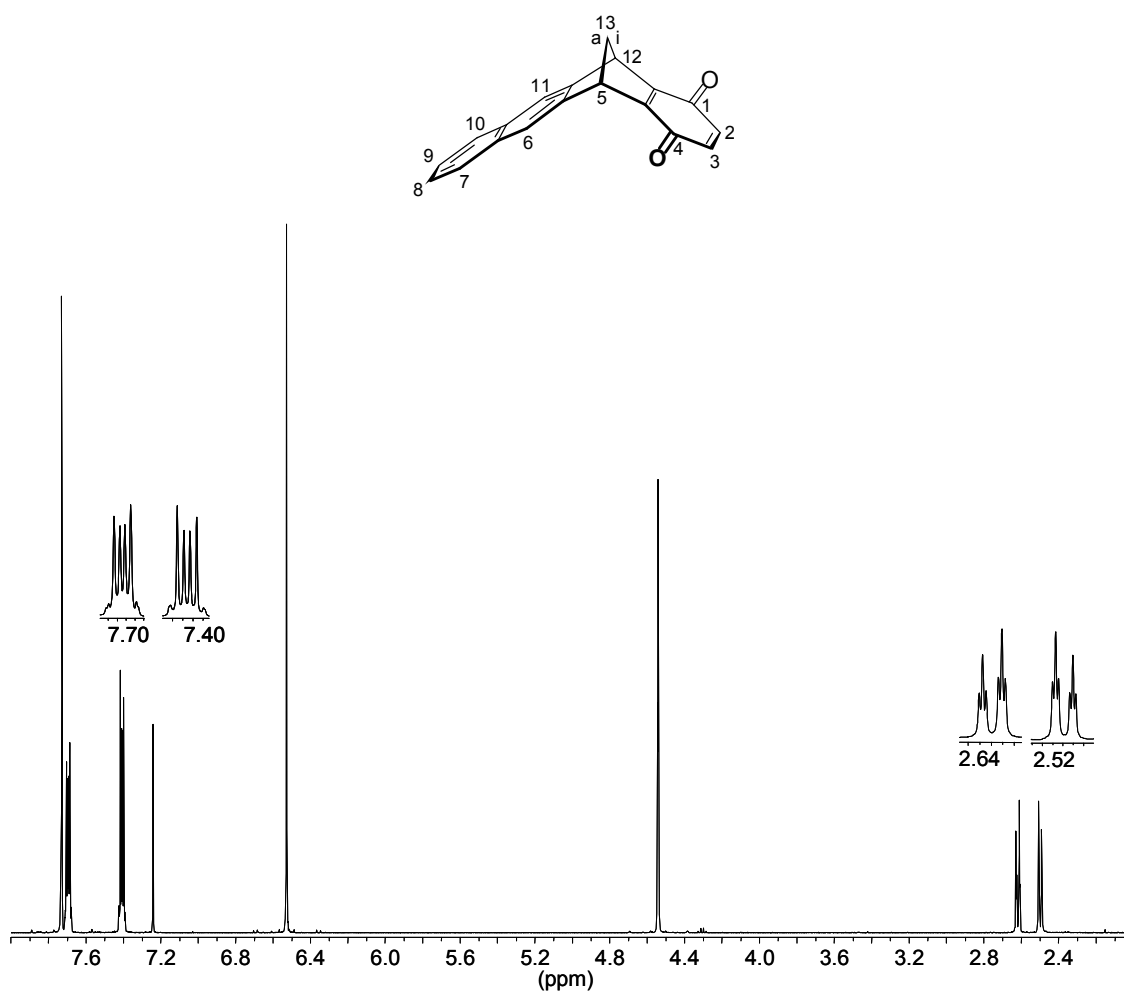
68c: MS (70 eV): m/z (%) = 274 (100) [M^+].

68c: HR-MS (ESI, MeOH, positiver Ionenmodus): $m/z = 297.089$ gefunden; 297.089 berechnet für $C_{19}H_{14}NaO_2$.

Synthese von 5,12-Dihydro-5,12-methanotetracen-1,4-dion (**68h**)



100 mg (0.36 mmol) **68c** werden in 20 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 200 mg (0.88 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 95 mg (0.35 mmol) des Chinons **68h** als gelben Feststoff, thermochromer Effekt bei $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ (reversibler Farbumschlag von gelb nach rot), Zersetzung $> 225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 97 %.



68h: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.50 (dt, 1 H, $^2J(13\text{i-H}, 13\text{a-H}) = 8.3$ Hz, $^3J(13\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 13a-H), 2.62 (dt, 1 H, $^3J(13\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 13i-H), 4.54 (t, 2 H, 5-H, 12-H), 6.53 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.41 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 7.69 (m, 2 H, 7-H, 10-H), 7.73 (s, 2 H, 6-H, 11-H).

68h: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.73 (d, C-5, C-12), 65.58 (t, C-13), 121.75 (d, C-6, C-11), 126.11 (d, C-8, C-9), 127.84 (d, C-7, C-10), 132.04 (s, C-6a, C-10a), 135.86 (d, C-2, C-3), 143.67 (s, C-5a, C-11a), 157.07 (s, C-4a, C-12a), 184.00 (s, C-1, C-4).

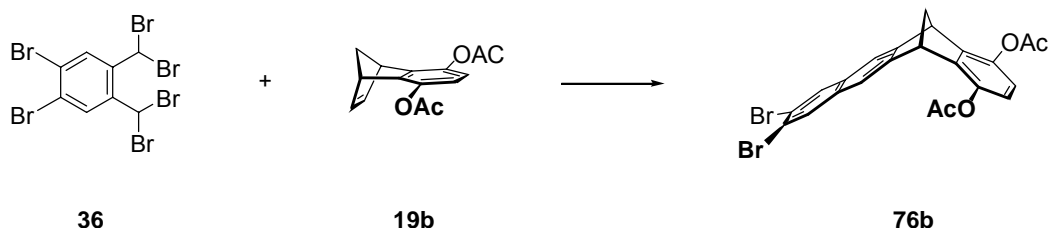
68h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055 (C-H), 3020 (C-H), 2981 (C-H), 2928 (C-H), 2867 (C-H), 1643 (C=O), 1581 (C-O).

68h: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 242 (4.55), 260 (4.31), 304 (2.93), 317 (2.98), 404 (2.94).

68h: MS (70 eV): m/z (%) = 274 (14) [$M^{+}+2\cdot H$], 272 (100) [M^{+}].

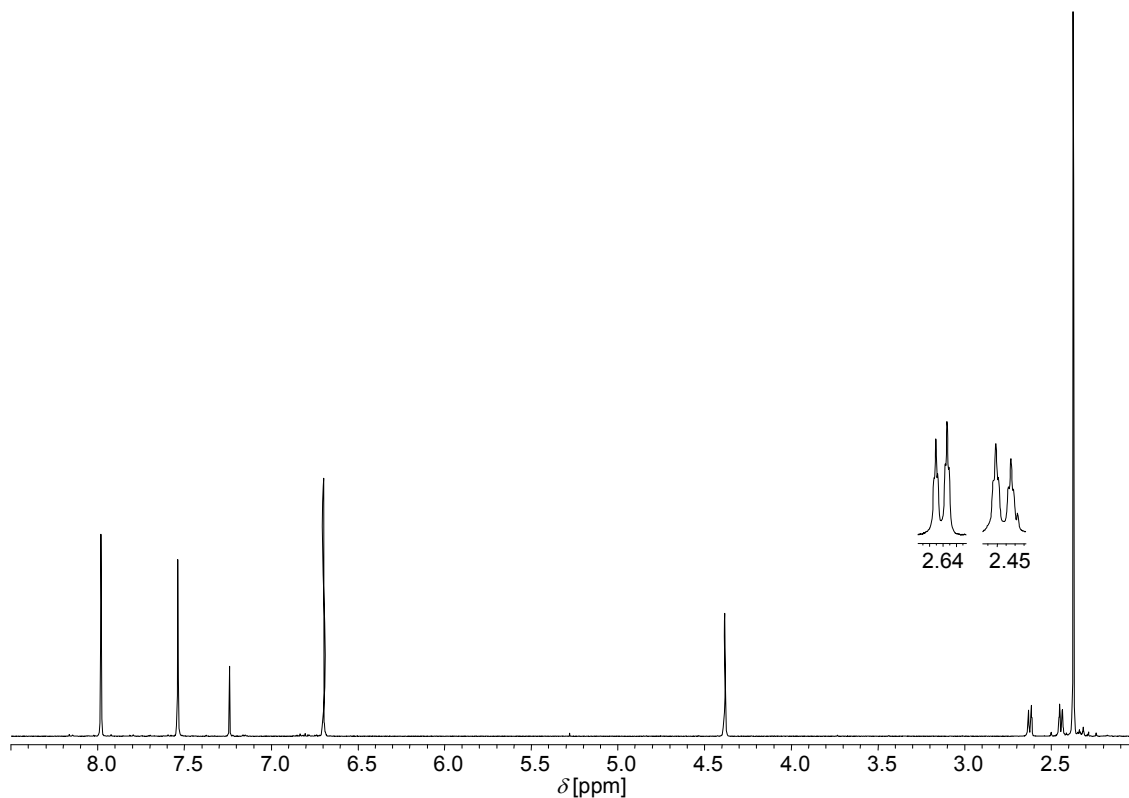
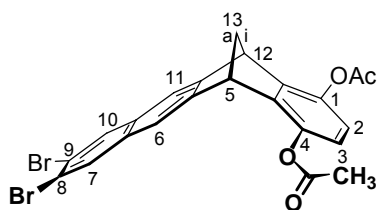
68h: HR-MS (70 eV): m/z = 272.083 gefunden; 272.084 berechnet für $C_{19}H_{12}O_2$.

Synthese von 1,4-Diacetoxy-8,9-dibrom-5,12-dihydro-5,12-methanotetracen (**76b**)



Die Mischung aus 5 g (19.36 mmol) **19b**,^[152, 153] 40 g (69.02 mmol) **36**,^[94, 95] 75 g (500.37 mmol) NaI, 25 g (249.78 mmol) wasserfreiem $CaCO_3$ und 300 mL wasserfreiem DMF wird für 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension unter Vakuum (100 mbar) für 5 h bei 55 °C intensiv gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die noch auf 55 °C temperierte Reaktionsmischung auf 1200 g Eis gegossen und das so entstandene Gemisch mit kleinen Mengen gesättigter wässriger $NaHSO_3$ -Lösung weitestgehend entfärbt (von rotbraun nach hellgelb). Nach Zugabe von 400 mL CH_2Cl_2 wird das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt, intensiv durchmischt und anschließend durch Filtration über einer G3-Fritte von Calciumsalzen befreit. Nach erfolgter Filtration werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 500 mL einer gesättigten wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung und fünfmal mit je 500 mL Wasser gewaschen und nachfolgend über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende braune Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 suspendiert, über eine G3-Fritte filtriert, solange mit kleinen Portionen eines Cyclohexan/Ethylacetat 3:1 Gemisches gewaschen bis das Filtrat farblos ist und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 5.8 g (11.24 mmol) **76b** als hellgelben Feststoff. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer soweit eingengt, dass der ölige Rückstand noch fließfähig ist. Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) liefert

weitere 2.8 g (5.42 mmol) **76b**. Durch Kristallisation aus einem Ethanol/Chloroformgemisch lässt sich **76b** in Form farbloser Nadeln, Smp. = 252 °C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 86 %.



76b: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.37 (s, 6 H, -CH₃), 2.44 (dt, 1 H, ²J(13i-H, 13a-H) = 8.5 Hz, ³J(13a-H, 5-H) = 1.4 Hz, 13a-H), 2.62 (dt, 1 H, ³J(13i-H, 5-H) = 1.3 Hz, 13i-H), 4.38 (t, 2 H, 5-H, 12-H), 6.70 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.54 (s, 2 H, 6-H, 11-H), 7.98 (s, 2 H, 7-H, 10-H).

76b: ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 20.93 (q, -CH₃), 48.25 (d, C-5, C-12), 63.82 (t, C-13), 119.46 (d, C-6, C-11), 120.35 (d, C-2, C-3), 121.22 (s, C-8, C-9), 132.04 (d, C-7, C-10), 132.07 (s, C-6a, C-10a), 142.06 (s, C-4a, C-12a), 142.35 (s, C-1, C-4), 146.97 (s, C-5a, C-11a), 168.79 (s, C=O).

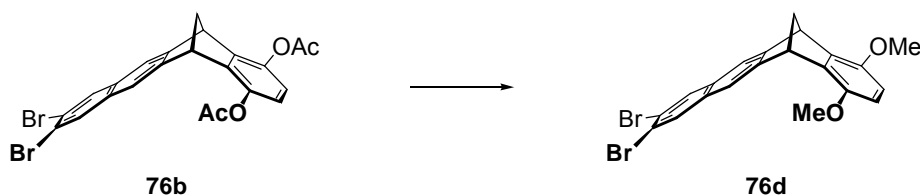
76b: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3070 (C-H), 3046 (C-H), 2993 (C-H), 2955 (C-H), 2870 (C-H), 1766 (C=O), 1580 (C=C), 1219 (C-O).

76b: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 274 (4.12), 284 (3.95), 318 (3.07), 332 (3.17).

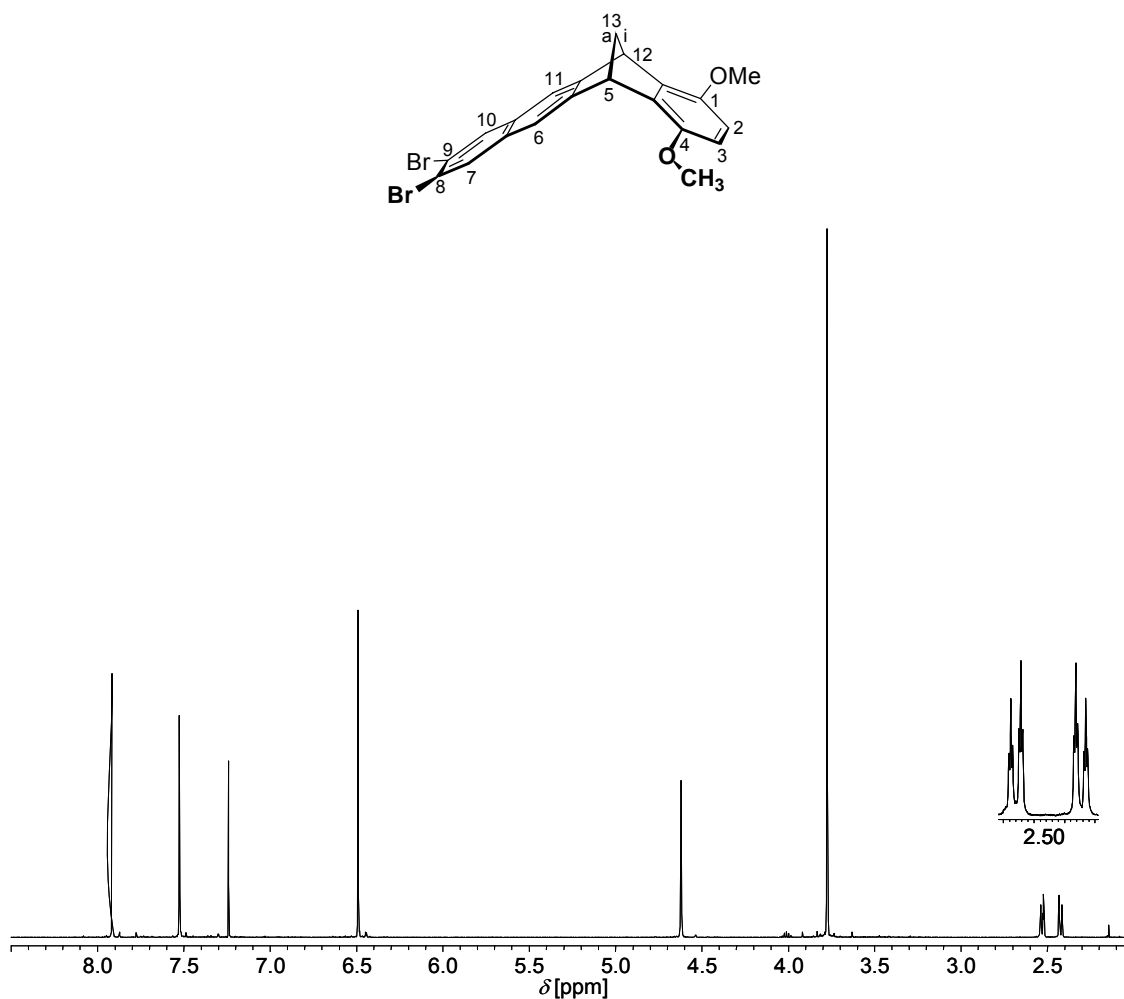
76b: MS (70 eV): m/z (%) = 516 (25) [M^+], 474 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$], 432 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{CO}$], 43 (62) [CH_3CO^+]; Isotopenmuster: m/z (%) = 514 (44), 516 (100), 518 (67).

76b: HR-MS (70 eV): m/z = 513.945 gefunden; 513.942 berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$.

Synthese von 8,9-Dibrom-1,4-dimethoxy-5,12-dihydro-5,12-methanotetracen (**76d**)



Eine Suspension aus 5 g (9.69 mmol) **76b**, 500 mg (4.62 mmol) Phenylhydrazin und 3 g (53.47 mmol) fein gemörsertem KOH in 230 mL Isopropanol wird für 3 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Anschließend werden 1 g (8.91 mmol) Kalium-*tert.*-Butanolat und nachfolgend 7.5 mL (120.46 mmol) Methyljodid unter Rühren der Reaktionsmischung zugefügt. Die Suspension wird für weitere 3 h unter Argon gerührt und nachfolgend unter starkem Rühren mit 400 mL 1 M HCl versetzt, woraufhin sich ein gelblicher Niederschlag bildet. Dieser wird über eine G3-Fritte vom Lösungsmittel befreit, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Der bräunliche Feststoff wird aus einem Ethanol/Chloroformgemisch umkristallisiert. Man erhält 4.23 g (9.19 mmol) **76d** als farblose Plättchen, Smp. = 271 °C. Die Ausbeute beträgt 95 %.



76d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.42 (dt, 1 H, $^2J(13\text{i-H}, 13\text{a-H}) = 8.3$ Hz, $^3J(13\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.6$ Hz, 13a-H), 2.53 (dt, 1 H, $^3J(13\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.6$ Hz, 13i-H), 3.78 (s, 6 H, -OCH₃), 4.62 (t, 2 H, 5-H, 12-H), 6.49 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.52 (s, 2 H, 6-H, 11-H), 7.92 (s, 2 H, 7-H, 10-H).

76d: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.13 (d, C-5, C-12), 56.24 (q, -OCH₃), 64.21 (t, C-13), 110.15 (d, C-2, C-3), 118.51 (d, C-7, C-10), 120.87 (s, C-8, C-9), 131.84 (d, C-7, C-10), 132.00 (s, C-6a, C-10a), 137.93 (s, C-4a, C-12a), 148.60 (s, C-1, C-4), 148.97 (s, C-5a, C-11a).

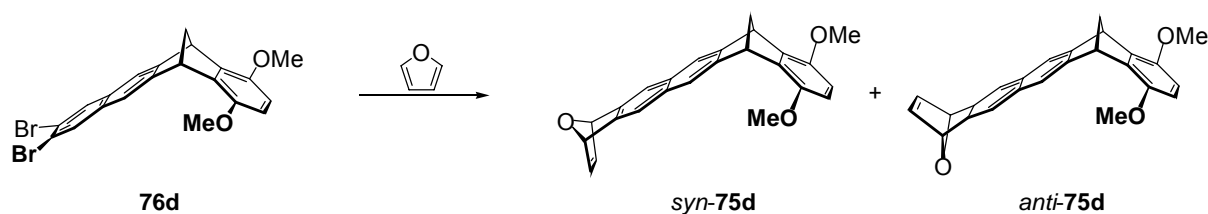
76d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3061 (C-H), 3037 (C-H), 3011 (C-H), 2994 (C-H), 2950 (C-H), 2904 (C-H), 2831 (C-H), 1581 (C=C), 1276 (C-O).

76d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 249 (4.84), 285 (4.03), 334 (3.14).

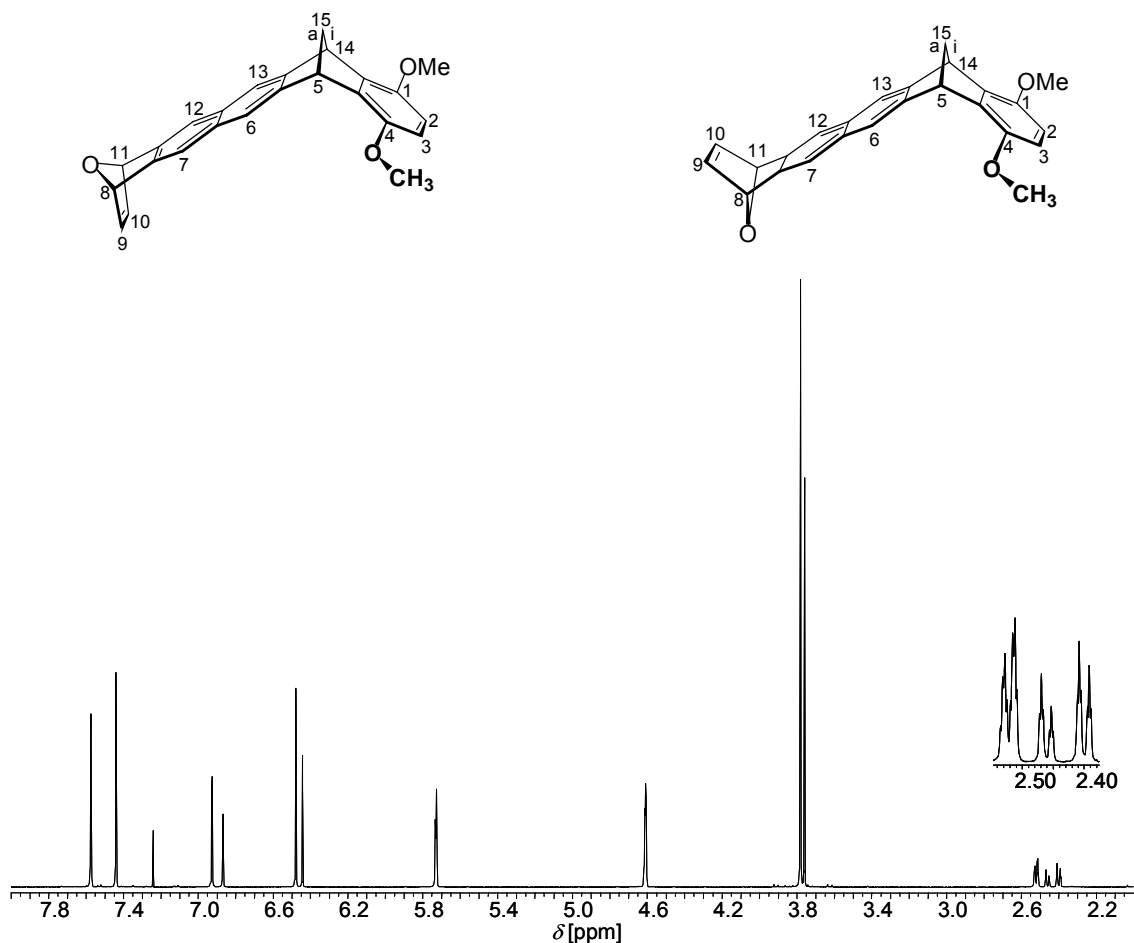
76d: MS (70 eV): m/z (%) = 460 (100) [M^+], 445 (40) [$M^+ - CH_3$], 430 [$M^+ - 2 CH_3$], 429 (9) [$M^+ - OCH_3$]; Isotopenmuster: m/z (%) = 458 (51), 460 (100), 462 (50).

76d: HR-MS (70 eV): m/z = 457.950 gefunden; 457.952 berechnet für $C_{21}H_{16}Br_2O_2$.

Synthese von 1,4-Dimethoxy-(5 α ,8 α ,11 α ,14 α)-5,8,11,14-tetrahydro-8,11-dioxa-5,14-methanopentacen (*syn*-**75d**) und 1,4-Dimethoxy-(5 α ,8 β ,11 β ,14 α)-5,8,11,14-tetrahydro-8,11-dioxa-5,14-methanopentacen (*anti*-**75d**)



In einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben bestückt mit Tropftrichter, Rückschlagventil und Argoneinlass werden 3 g (6.52 mmol) **76d** und 55 mL (759.40 mmol) frisch über CaH_2 destilliertes Furan in 500 mL trockenem THF unter Argon gelöst und auf $-78^\circ C$ temperiert. Zu der kräftig gerührten Lösung wird über 5 h *n*-Butyllithium (7.20 mmol in 175 mL *n*-Hexan) zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung über Nacht im Dewar-Gefäß auf Raumtemperatur erwärmen und versetzt sie anschließend mit 2 mL Methanol. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Man erhält so 1.38 g (3.75 mmol) des Isomerengemischs **75d** (Isomerenverhältnis 2:3) als farblosen Feststoff, Zersetzung $> 180^\circ C$. Die Ausbeute beträgt 58 %.



syn-75d oder *anti-75d*: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.40 (dt, 1 H, $^2J(15\text{i-H}, 15\text{a-H}) = 8.0$ Hz, $^3J(15\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.4$ Hz, 15a-H), 2.52 (dt, 1 H, $^3J(15\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 15i-H), 3.78 (s, -OCH₃), 4.61 (t, 2 H, 5-H, 14-H), 5.73 (m, 2 H, 8-H, 11-H), 6.48 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 6.93 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 7.44 (s, 2 H, 7-H, 12-H), 7.57 (s, 2 H, 6-H, 13-H).

syn-75d oder *anti-75d*: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.26 (d, C-5, C-14), 56.34 (q, -OCH₃), 65.20 (t, C-15), 81.90 (d, C-8, C-11), 110.10 (d, C-2, C-3), 118.74 (d, C-7, C-12), 120.26 (d, C-6, C-13), 130.17 (s, C-6a, C-12a), 138.71 (s, C-4a, C-14a), 141.90 (d, C-9, C-10), 143.98 (s, C-7a, C-11a), 147.90 (s, C-5a, C-13a), 148.59 (s, C-1, C-4).

syn-75d oder *anti-75d*: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.46 (dt, 1 H, $^2J(15\text{i-H}, 15\text{a-H}) = 8.1$ Hz, $^3J(15\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 15a-H), 2.53 (dt, 1 H, $^3J(15\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 15i-H), 3.76 (s, -OCH₃), 4.61 (t, 2 H, 5-H, 14-H), 5.73 (m, 2 H, 8-H, 11-H), 6.44 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 6.87 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 7.44 (s, 2 H, 7-H, 12-H), 7.57 (s, 2 H, 6-H, 13-H).

syn-75d oder *anti-75d*: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.25 (d, C-5, C-14), 56.37 (q, $-\text{OCH}_3$), 64.74 (t, C-15), 81.89 (d, C-8, C-11), 110.14 (d, C-2, C-3), 118.78 (d, C-7, C-12), 120.26 (d, C-6, C-13), 130.16 (s, C-6a, C-12a), 138.82 (s, C-4a, C-14a), 141.82 (d, C-9, C-10), 143.97 (s, C-7a, C-11a), 147.97 (s, C-5a, C-13a), 148.60 (s, C-1, C-4).

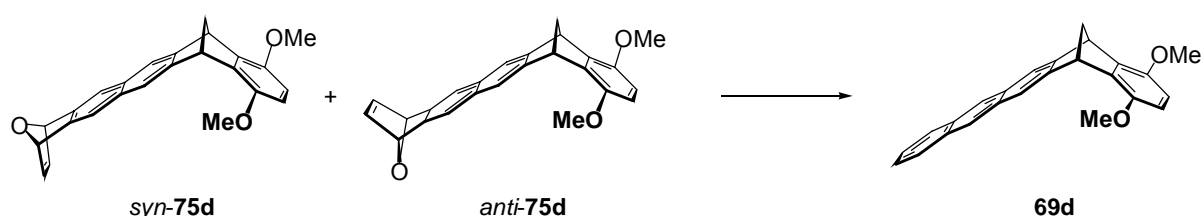
75d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3083 (C-H), 2997 (C-H), 2927 (C-H), 2852 (C-H), 2835 (C-H), 1500 (C=C), 1272 (C-O).

75d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 250 (4.75), 275 (4.17), 330 (2.91).

75d: MS (70 eV): m/z (%) = 368 (100) [M^+], 353 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 338 (18) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 337 (6) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$].

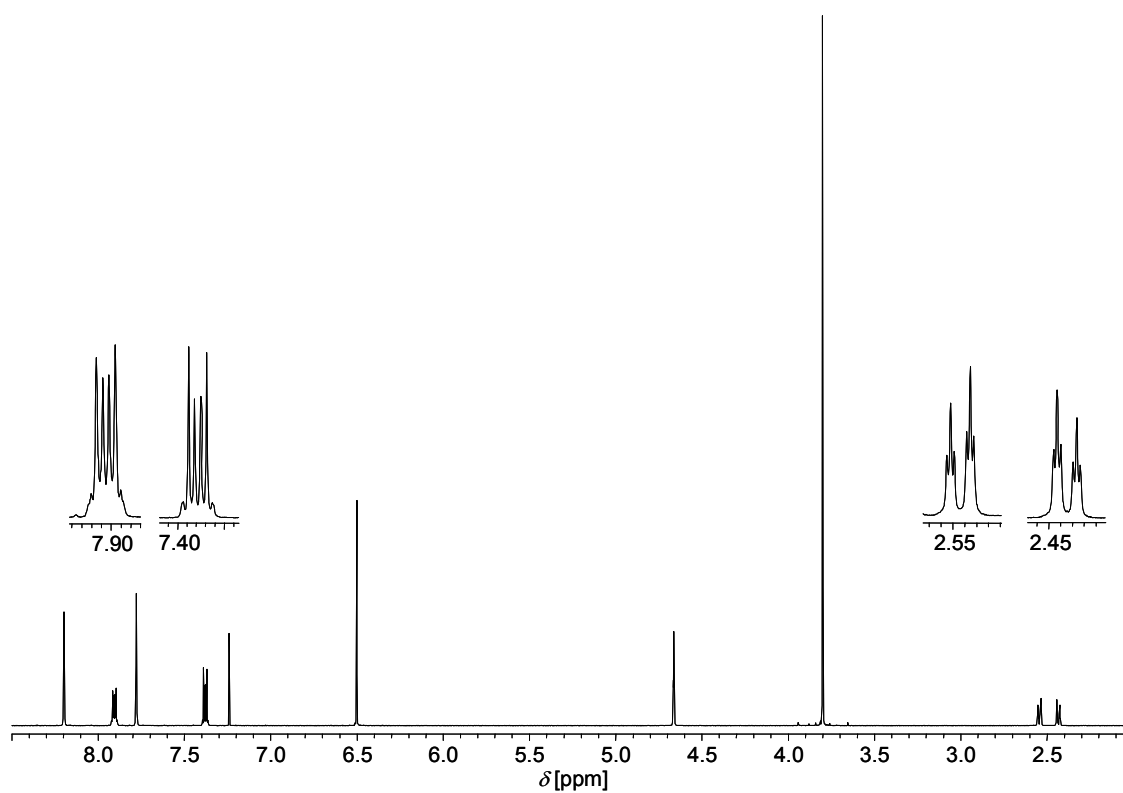
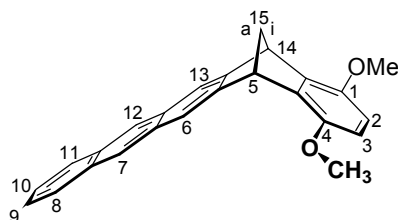
75d: HR-MS (70 eV): m/z = 368.144 gefunden; 368.141 berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Synthese von 1,4-Dimethoxy-5,14-dihydro-5,14-methanopentacen (**69d**)



In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben bestückt mit Tropftrichter, Rückschlagventil und Argoneinlass werden 1.5 g (4.49 mmol) $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ -Komplex in 50 mL trockenem THF unter Argon suspendiert. Die Suspension wird mit 650 mg (9.94 mmol) Zinkstaub versetzt, wobei sie sich von gelb nach weinrot verfärbt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt und nachfolgend eine Lösung von 500 mg (1.36 mmol) des Isomerengemischs **75d** in 30 mL trockenem THF über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Suspension wird für 8 h unter Rückfluss gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemperatur in 150 ml 1 M HCl eingegossen, worauf sich ein hellgelber Niederschlag bildet. Die violette Suspension wird fünfmal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen noch zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen.

und über Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) filtriert. Das gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus einem Ethanol/Chloroform-Gemisch umkristallisiert. Man erhält so 334 mg (0.95 mmol) **69d** als hellgelbe Kristalle, Smp. = 259 °C. Die Ausbeute beträgt 70 %.



69d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 2.43$ (dt, 1 H, $^2J(15\text{i-H}, 15\text{a-H}) = 8.4$ Hz, $^3J(15\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.6$ Hz, 15a-H), 2.54 (dt, 1 H, $^3J(15\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 15i-H), 3.80 (s, 6 H, -OCH₃), 4.66 (t, 2 H, 5-H, 14-H), 6.50 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.38 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 7.78 (s, 2 H, 6-H, 13-H), 7.91 (m, 2 H, 8-H, 11-H), 8.20 (s, 2 H, 7-H, 12-H).

69d: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 46.98 (d, C-5, C-14), 56.34 (q, $-\text{OCH}_3$), 62.70 (t, C-15), 110.19 (d, C-2, C-3), 119.11 (d, C-6, C-13), 124.76 (d, C-9, C-10), 125.69 (d, C-7, C-12), 127.89 (d, C-8, C-11), 131.05 (s, C-6a, C-12a), 131.48 (s, C-7a, C-11a), 138.03 (s, C-4a, C-14a), 146.25 (s, C-5a, C-13a), 148.59 (s, C-1, C-4).

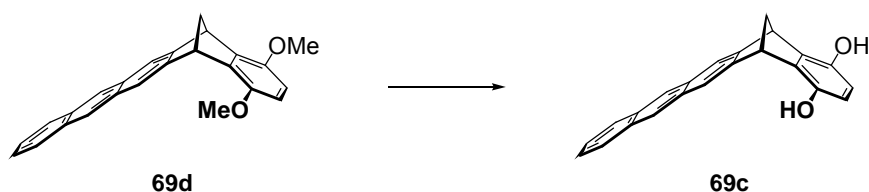
69d: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3076 (C-H), 3042 (C-H), 3018 (C-H), 3001 (C-H), 2980 (C-H), 2944 (C-H), 2901 (C-H), 2866 (C-H), 2835 (C-H), 1494 (C=C), 1253 (C-O).

69d: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 320 (3.59), 336 (3.79), 353 (3.90), 372 (3.77).

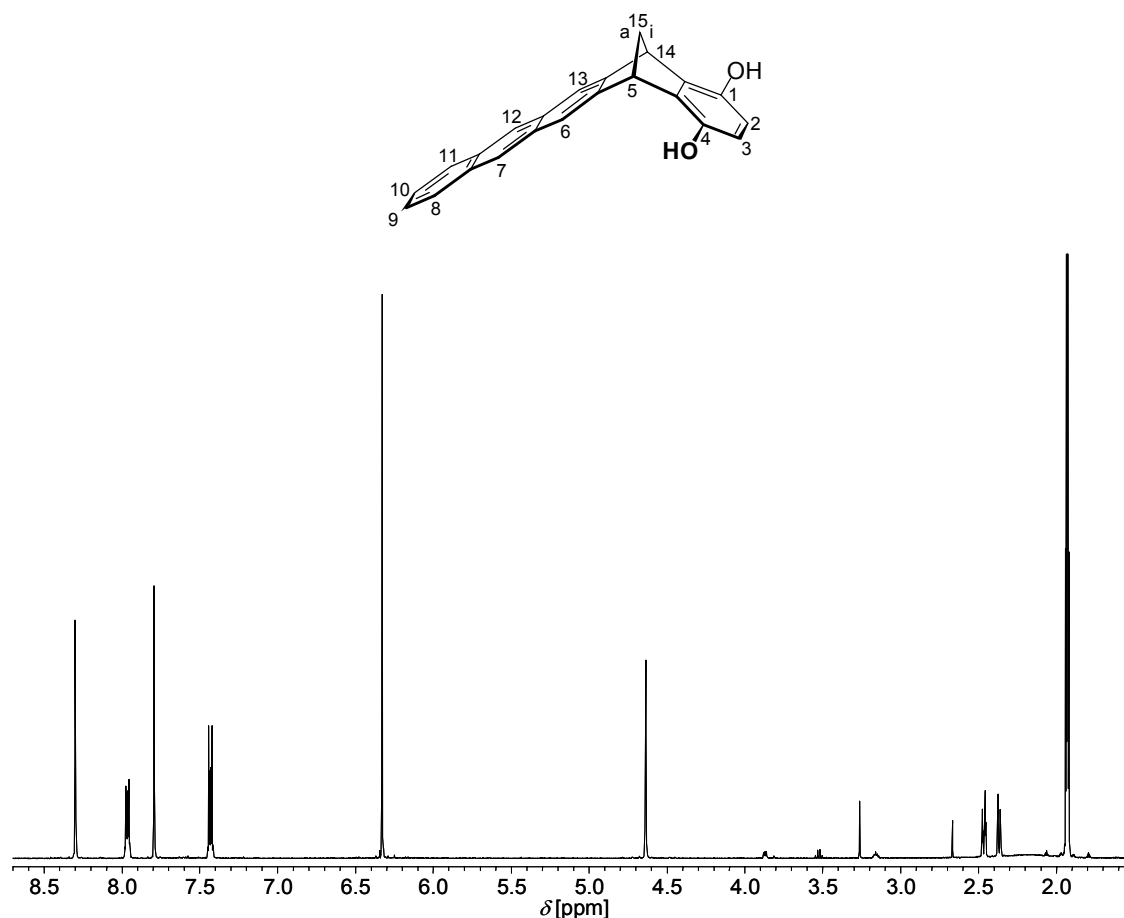
69d: MS (70 eV): m/z (%) = 352 (100) [M^+], 337 (32) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 322 (51) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 321 (11) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$].

69d: HR-MS (70 eV): m/z = 352.146 gefunden; 352.146 berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Synthese von 1,4-Dihydroxy-5,14-dihydro-5,14-methanopentacen (**69c**)



Eine auf -78°C gekühlte Lösung aus 100 mg (0.28 mmol) **69d** in 20 mL trockenem Dichlormethan wird mit 540 μL (5.61 mmol) BBR_3 versetzt, wobei sich die Lösung grün färbt. Die Reaktionsmischung lässt man langsam im Dewar auftauen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Reaktionsmischung mit Eiswasser gekühlt, das überschüssige BBR_3 durch vorsichtige Zugabe von 3 mL Methanol zersetzt und die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel bereitet. Man erhält 83 mg (0.26 mmol) **69c** als farblosen Feststoff, Zersetzung $> 275^\circ\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 93 %. Sollte **69c** leicht verunreinigt anfallen, löst man es zur Reinigung vollständig unter Argon in einer möglichst geringen Menge Chloroform und gibt solange *n*-Hexan zu, bis **69c** quantitativ aus der Lösung gefällt ist. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte vom Lösemittel befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



69c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}] = 2.18$ (s, 2 H, -OH), 2.37 (dt, 1 H, $^2J(15\text{i-H}, 15\text{a-H}) = 8.1$ Hz, $^3J(15\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.6$ Hz, 15a-H), 2.47 (dt, 1 H, $^3J(15\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.4$ Hz, 15i-H), 4.64 (t, 2 H, 5-H, 14-H), 6.33 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.43 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 7.79 (s, 2 H, 6-H, 13-H), 7.96 (m, 2 H, 8-H, 11-H), 8.30 (s, 2 H, 7-H, 12-H).

69c: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}] = 47.57$ (d, C-5, C-14), 62.57 (t, C-15), 115.42 (d, C-2, C-3), 119.77 (d, C-6, C-13), 126.07 (d, C-9, C-10), 126.67 (d, C-7, C-12), 128.79 (d, C-8, C-11), 131.88 (s, C-6a, C-12a), 132.51 (s, C-7a, C-11a), 135.89 (s, C-4a, C-14a), 145.23 (s, C-1, C-4), 147.59 (s, C-5a, C-13a).

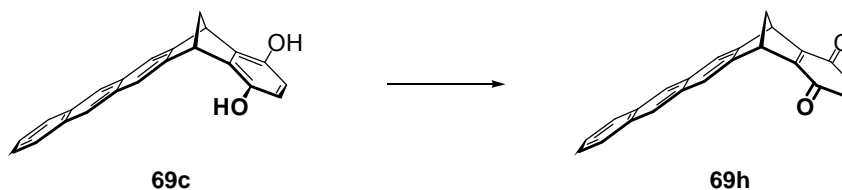
69c: IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3304$ (O-H), 3054 (C-H), 3032 (C-H), 3005 (C-H), 2981 (C-H), 2945 (C-H), 1486 (C=C), 1272 (C-O).

69c: UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ ($\lg \epsilon$) = 268 (5.02), 320 (3.55), 336 (3.74), 353 (3.86), 372 (3.72).

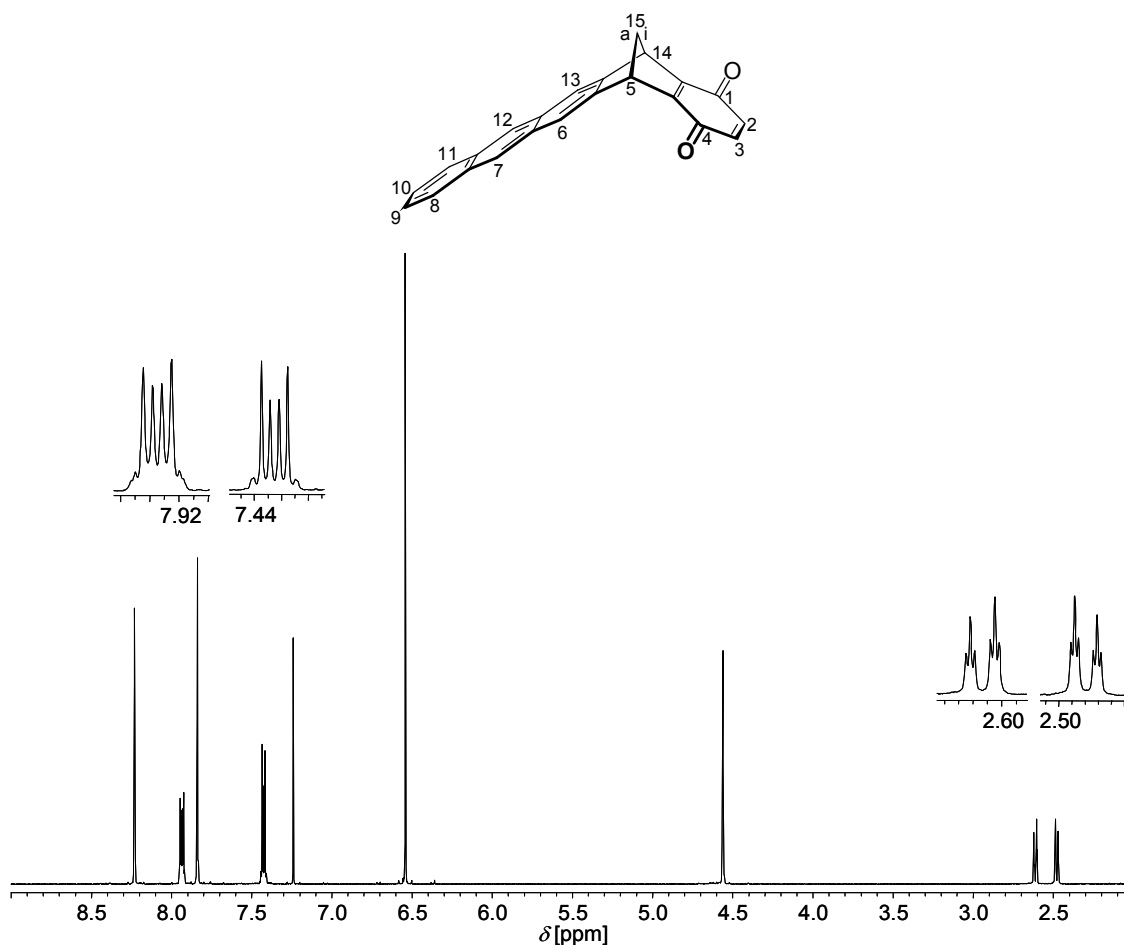
69c: MS (70 eV): m/z (%) = 324 (96) [M^+], 322 (100) [$M^+ - 2H$].

69d: HR-MS (70 eV): m/z = 324.116 gefunden; 324.115 berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$.

Synthese von 5,14-Dihydro-5,14-methanopentacen-1,4-dion (**69h**)



50 mg (0.15 mmol) **69c** werden in 15 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 80 mg (0.35 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 41 mg (0.13 mmol) des Chinons **69h** als graublauen Feststoff, Zersetzung > 230 °C. Die Ausbeute beträgt 87 %.



69h: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.48 (dt, 1 H, $^2J(15\text{i-H}, 15\text{a-H}) = 8.6$ Hz, $^3J(15\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 15a-H), 2.61 (dt, 1 H, $^3J(15\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.6$ Hz, 15i-H), 4.56 (t, 2 H, 5-H, 14-H), 6.54 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.42 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 7.84 (s, 2 H, 6-H, 13-H), 7.94 (m, 2 H, 8-H, 11-H), 8.23 (s, 2 H, 7-H, 12-H).

69h: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.43 (d, C-5, C-14), 63.36 (t, C-15), 121.57 (d, C-6, C-13), 125.37 (d, C-9, C-10), 126.20 (d, C-7, C-12), 127.99 (d, C-8, C-11), 130.57 (s, C-6a, C-12a), 131.91 (s, C-7a, C-11a), 135.92 (d, C-2, C-3), 142.23 (s, C-5a, C-13a), 155.90 (s, C-4a, C-14a), 184.09 (s, C-1, C-4).

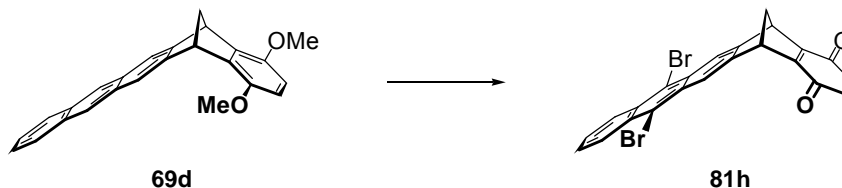
69h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (C-H), 3050 (C-H), 3022 (C-H), 2996 (C-H), 2952 (C-H), 2927 (C-H), 1650 (C=O), 1574 (C=C).

69h: UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \varepsilon$) = 319 (3.54), 334 (2.81), 350 (3.88), 370 (3.77), 527 (2.96).

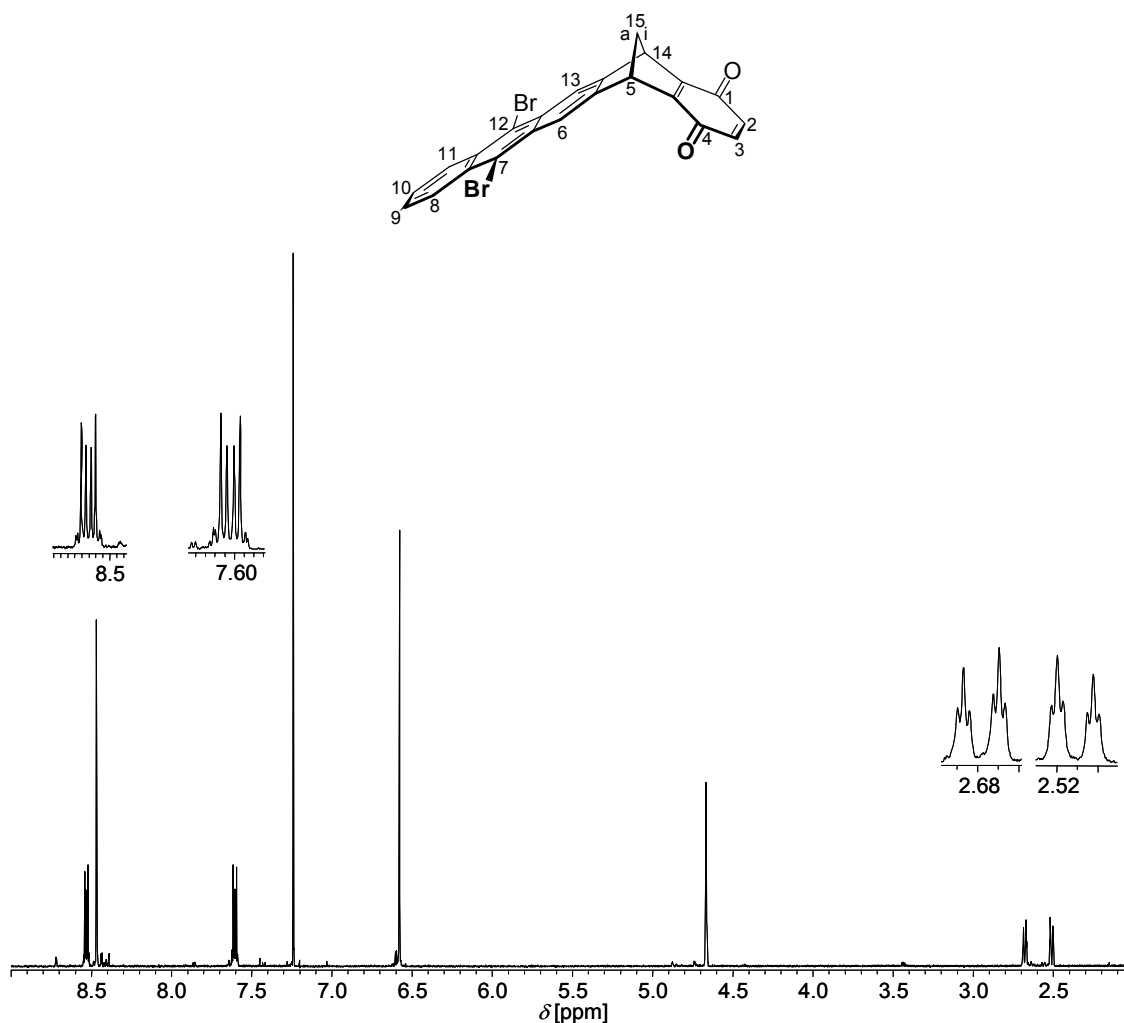
69h: MS (70 eV): m/z (%) = 322 (100) [M^+].

69h: HR-MS (70 eV): m/z = 322.099 gefunden; 322.099 berechnet für $C_{23}H_{14}O_2$.

Synthese von 7,12-Dibrom-5,14-dihydro-5,14-methanopentacen-1,4-dion (**81h**)



Eine auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung aus 100 mg (0.28 mmol) **69d** in 30 mL trockenem Dichlormethan wird mit 1 mL (10.39 mmol) bromhaltigem BBr_3 versetzt, wobei sich die Lösung grün färbt. Die Reaktionsmischung lässt man langsam im Dewar auftauen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h gießt man die jetzt rot gefärbte Lösung auf 50 mL Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 40 mL Dichlormethan und einmal mit 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der bräunliche Rückstand wird in 20 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 100 mg (0.44 mmol) DDQ versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Lösung erneut am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der bräunliche Rückstand über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 36 mg (0.07 mmol) des Chinons **81h** als schwarzvioletten Feststoff, Smp. = $182\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 25 %.



81h: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.51 (dt, 1 H, $^2J(15\text{i-H}, 15\text{a-H}) = 8.8$ Hz, $^3J(15\text{a-H}, 5\text{-H}) = 1.6$ Hz, 15a-H), 2.68 (dt, 1 H, $^3J(15\text{i-H}, 5\text{-H}) = 1.5$ Hz, 15i-H), 4.67 (t, 2 H, 5-H, 14-H), 6.58 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 7.60 (m, 2 H, 9-H, 10-H), 8.47 (s, 2 H, 6-H, 13-H), 8.53 (m, 2 H, 8-H, 11-H).

81h: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 47.60 (d, C-5, C-14), 63.80 (t, C-15), 121.63 (d, C-6, C-13), 123.60 (s, C-7, C-12), 127.50 (d, C-9, C-10), 128.31 (d, C-8, C-11), 130.34 (s, C-6a, C-12a), 131.31 (s, C-7a, C-11a), 135.99 (d, C-2, C-3), 144.93 (s, C-5a, C-13a), 155.78 (s, C-4a, C-14a), 183.78 (s, C-1, C-4).

81h: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3074 (C-H), 3005 (C-H), 2956 (C-H), 2920 (C-H), 2853 (C-H), 1650 (C=O), 1573 (C-C).

81h: UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 339 (3.51), 355 (3.80), 373 (3.97), 394 (3.94), 501 (2.85).

81h: MS (70 eV): m/z (%) = 482 (90) [M⁺+2 H], 480 (100) [M⁺], 400 (21) [M⁺-Br], 320 (4) [M⁺-2 Br].

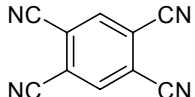
81h: HR-MS (ESI, MeOH, negativer Ionenmodus): m/z = 478.929 gefunden; 478.929 berechnet für C₂₃H₁₃Br₂O₂; Isotopenmuster: m/z (%) = 478.929 (47), 480.925 (100), 482.923 (54).

4.4 Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a

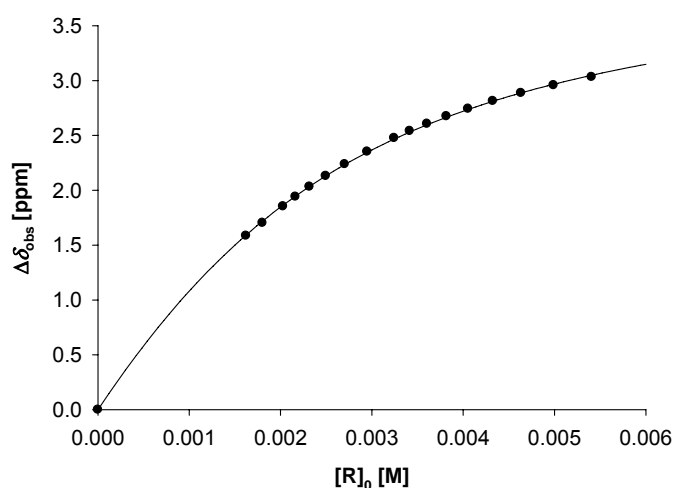
Die Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a erfolgte nach der in Kapitel 2.2.2.1 beschriebenen Vorgehensweise durch NMR-Titrationensexperimente an einem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer. Zur Auswertung wurden die Programme TableCurve 2D^[100] und HOSTEST^[104] verwendet. Alle ermittelten Assoziationskonstanten sind in Kapitel 2 gerundet angegeben. Die angegebenen Fehler wurden aus dem 95 % Konfidenzintervall der nichtlinearen Regression ermittelt. In den nachfolgenden Tabellen werden die unten angegebenen Abkürzungen verwendet:

m_R bzw. m_S	eingewogene Masse Rezeptor bzw. Substrat
M_R bzw. M_S	Molekulargewicht Rezeptor bzw. Substrat
V_0	Volumen der Stammlösung
V	Volumen der Titrationslösung
$[R]_0$	Gesamtkonzentration Rezeptor
$[S]_0$	Gesamtkonzentration Substrat
δ_0	chemische Verschiebung des freien Substrats
δ_{obs}	chemische Verschiebung des Substrats in Gegenwart des Rezeptors
$\Delta\delta_{\text{obs}} = \delta_0 - \delta_{\text{obs}}$	beobachtete chemisch induzierte Hochfeldverschiebung
$\Delta\delta_{\text{calc}}$	berechnete chemisch induzierte Hochfeldverschiebung
$\Delta\delta_{\text{max}}$	chemisch induzierte Hochfeldverschiebung bei vollständiger Komplexierung
δ_C	chemische Verschiebungen im 1:1-Komplex
K_a	Assoziationskonstante
n. d.	nicht detektierbar

4.4.1 ^1H -NMR-Titrationsen mit konstanter Substratkonzentration

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	178.15
T [°C]:	25	m_R [mg]:	2.02
Substrat:	TCNB (41)	m_S [mg]:	2.03
	δ_0 [ppm] = 8.234	V_0 [mL]:	6.09
		$[S]_0$ [mM]:	1.87

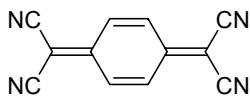
V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0054	5.202	3.033	3.048
0.65	0.0050	5.276	2.958	2.966
0.70	0.0046	5.348	2.887	2.887
0.75	0.0043	5.421	2.814	2.811
0.80	0.0041	5.492	2.743	2.737
0.85	0.0038	5.560	2.674	2.665
0.90	0.0036	5.629	2.605	2.596
0.95	0.0034	5.694	2.540	2.530
1.00	0.0032	5.758	2.476	2.466
1.10	0.0029	5.883	2.352	2.345
1.20	0.0027	5.997	2.237	2.234
1.30	0.0025	6.104	2.131	2.130
1.40	0.0023	6.202	2.032	2.035
1.50	0.0022	6.293	1.942	1.946
1.60	0.0020	6.381	1.854	1.864
1.80	0.0018	6.531	1.703	1.718
2.00	0.0016	6.649	1.585	1.591



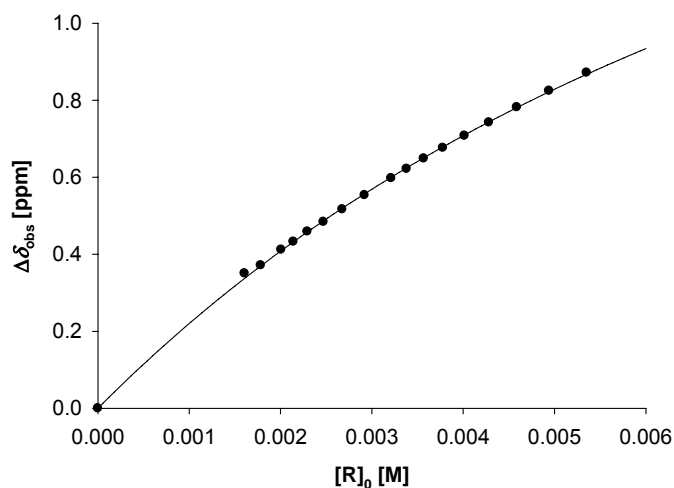
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 690 \pm 25$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 4.14$$

41@13b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 2.51 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.54 (s, 6 H, -CH₃), 2.75 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.09 (s, 2 H, TCNB), 4.38 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.19 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.41 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.47 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.55 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	204.19
T [°C]:	25	m_R [mg]:	2.00
Substrat:	TCNQ (42)	m_S [mg]:	2.29
	δ_0 [ppm] = 7.568	V_0 [mL]:	6.04
		$[S]_0$ [mM]:	1.86

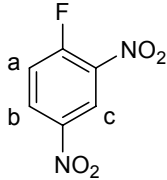
V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0054	6.696	0.872	0.867
0.65	0.0049	6.744	0.824	0.822
0.70	0.0046	6.786	0.782	0.781
0.75	0.0043	6.826	0.742	0.744
0.80	0.0040	6.860	0.708	0.710
0.85	0.0038	6.892	0.677	0.679
0.90	0.0036	6.919	0.649	0.650
0.95	0.0034	6.946	0.622	0.624
1.00	0.0032	6.970	0.598	0.600
1.10	0.0029	7.015	0.554	0.557
1.20	0.0027	7.051	0.517	0.520
1.30	0.0025	7.084	0.484	0.487
1.40	0.0023	7.109	0.459	0.458
1.50	0.0021	7.135	0.433	0.432
1.60	0.0020	7.156	0.412	0.409
1.80	0.0018	7.197	0.371	0.370
2.00	0.0016	7.218	0.350	0.338



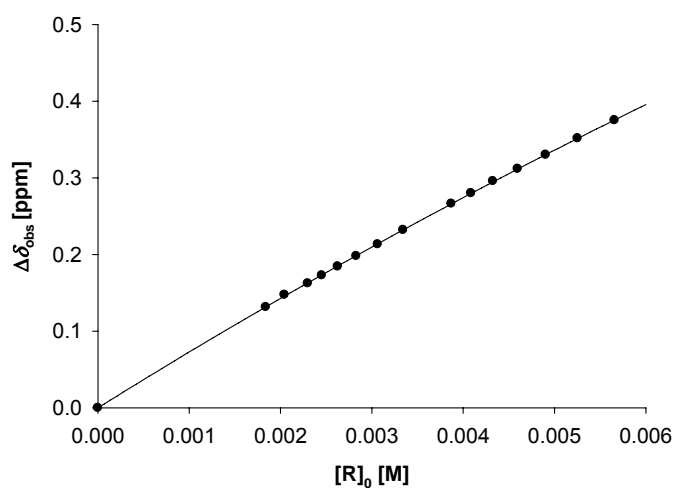
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 125 \pm 10$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 2.36$$

42@13b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 2.38 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.47 (s, 6 H, -CH₃), 2.62 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.29 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.21 (s, 4 H, TCNQ), 7.21 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.53 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.65 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.86 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	186.10
T [°C]:	25	m_R [mg]:	2.29
Substrat:	FDNB (43)	m_S [mg]:	2.29
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 7.514	V_0 [mL]:	5.78
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.530	$[\text{S}]_0$ [mM]:	2.13
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.974		

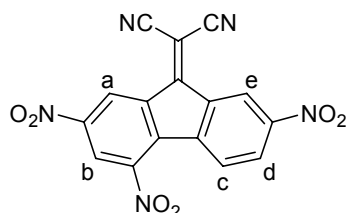
V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0061	7.111	0.403	0.403
0.65	0.0057	7.139	0.375	0.376
0.70	0.0053	7.162	0.352	0.351
0.75	0.0049	7.184	0.330	0.330
0.80	0.0046	7.202	0.312	0.311
0.85	0.0043	7.218	0.296	0.295
0.90	0.0041	7.234	0.280	0.280
0.95	0.0039	7.248	0.266	0.266
1.10	0.0033	7.282	0.232	0.232
1.20	0.0031	7.301	0.213	0.214
1.30	0.0028	7.316	0.198	0.199
1.40	0.0026	7.330	0.184	0.185
1.50	0.0025	7.341	0.173	0.173
1.60	0.0023	7.352	0.162	0.163
1.80	0.0020	7.367	0.148	0.146
2.00	0.0018	7.383	0.132	0.132



$$\begin{aligned}
 K_a [\text{M}^{-1}] &= 24 \pm 2 \\
 \Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] &= 3.32 \\
 \Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] &= 2.44 \\
 \Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) [\text{ppm}] &= 2.26
 \end{aligned}$$

43@13b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 2.25 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.34 (s, 6 H, -CH₃), 2.52 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.12 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 4.19 (t, 1 H, FDNB H_a), 6.09 (m, 1 H, FDNB H_b), 6.71 (m, 1 H, FDNB H_c), 6.96 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.23 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.30 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.46 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	363.25
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.98
Substrat:	TNF (44)	m_S [mg]:	2.21



$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 9.667$$

$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 8.928$$

$$\delta_0(\text{H}_c) [\text{ppm}] = 8.214$$

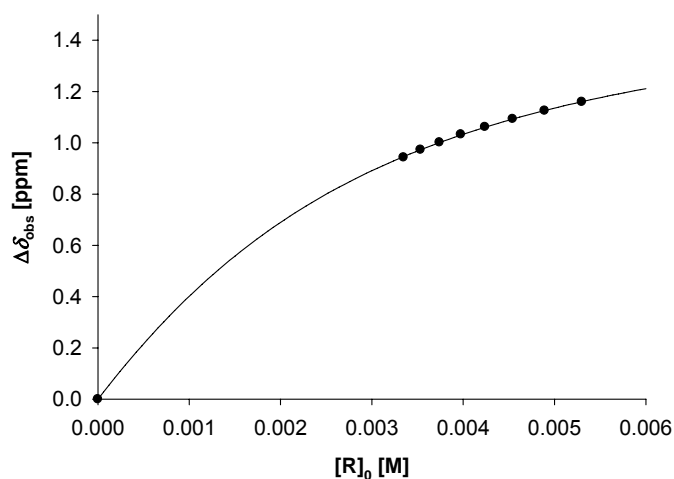
$$\delta_0(\text{H}_d) [\text{ppm}] = 8.556$$

$$\delta_0(\text{H}_e) [\text{ppm}] = 9.488$$

$$V_0 [\text{mL}] = 3.32$$

$$[\text{S}]_0 [\text{mM}] = 1.83$$

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_e)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_e)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_e)$ [ppm]
0.60	0.0053	8.329	1.160	1.161
0.65	0.0049	8.363	1.125	1.126
0.70	0.0045	8.395	1.093	1.093
0.75	0.0042	8.427	1.062	1.061
0.80	0.0040	8.456	1.033	1.030
0.85	0.0037	8.487	1.001	1.001
0.90	0.0035	8.515	0.973	0.973
0.95	0.0033	8.545	0.943	0.946



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 568 \pm 27$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 1.01$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 0.64$$

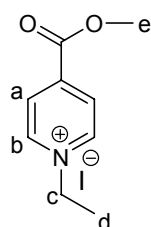
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.73$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) [\text{ppm}] = 3.27$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) [\text{ppm}] = 1.67$$

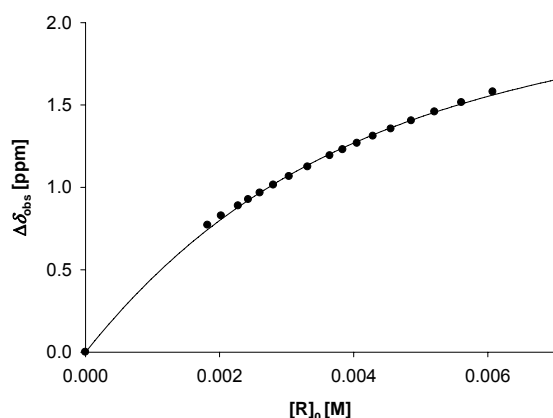
44@13b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} [ppm] = 2.41 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.60 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2.72 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.29 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.29 (dd, 1 H, TNF H_d), 5.48 (d, 1 H, TNF H_c), 6.93 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 6.98 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.01 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 7.10 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.82 (d, 1 H, TNF H_e), 8.29 (d, 1 H, TNF H_b), 8.66 (d, 1 H, TNF H_a).

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	293.11
T [°C]:	25	m_R [mg]:	2.27
Substrat:	KS (45)	m_S [mg]:	3.74



δ_0 (H_a) [ppm] = 8.516	V_0 [mL]:	6.10
δ_0 (H_b) [ppm] = 9.695	$[\text{S}]_0$ [mM]:	2.09
δ_0 (H_c) [ppm] = 5.108		
δ_0 (H_d) [ppm] = 1.756		
δ_0 (H_e) [ppm] = 4.037		

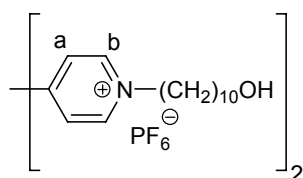
V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0061	8.116	1.579	1.560
0.65	0.0056	8.180	1.515	1.506
0.70	0.0052	8.237	1.458	1.456
0.75	0.0049	8.291	1.404	1.407
0.80	0.0046	8.340	1.355	1.362
0.85	0.0043	8.385	1.310	1.319
0.90	0.0041	8.427	1.268	1.278
0.95	0.0038	8.466	1.229	1.239
1.00	0.0036	8.503	1.192	1.203
1.10	0.0033	8.571	1.125	1.135
1.20	0.0030	8.629	1.066	1.074
1.30	0.0028	8.681	1.014	1.018
1.40	0.0026	8.729	0.966	0.968
1.50	0.0024	8.769	0.926	0.922
1.60	0.0023	8.807	0.888	0.881
1.80	0.0020	8.868	0.827	0.807
2.00	0.0018	8.925	0.770	0.744



K_a [M^{-1}]	=	363 ± 37
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	1.70
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	2.47
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	1.63
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	1.36
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	0.15

45@13b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_C [ppm] = 0.40 (t, 1 H, KS H_d), 2.43 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.55 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2.65 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 3.48 (q, 1 H, KS H_c), 3.89 (s, 1 H, KS H_e), 4.34 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 6.81 (d, 1 H, KS H_a), 7.23 (d, 1 H, KS H_b), 7.25 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.55 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.72 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.98 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1)	M_S [g/mol]:	760.67
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.15
Substrat:	DeVio (46)	m_S [mg]:	2.3



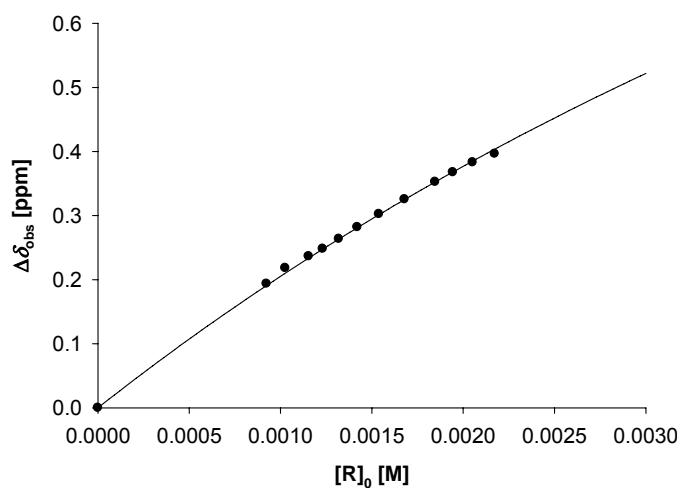
$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 8.692$$

$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 9.315$$

$$V_0 [\text{mL}]: 3.00$$

$$[\text{S}]_0 [\text{mM}]: 1.01$$

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.85	0.0022	8.295	0.396	0.404
0.90	0.0021	8.309	0.383	0.385
0.95	0.0019	8.324	0.368	0.368
1.00	0.0018	8.339	0.353	0.352
1.10	0.0017	8.366	0.325	0.325
1.20	0.0015	8.389	0.302	0.301
1.30	0.0014	8.410	0.282	0.281
1.40	0.0013	8.428	0.264	0.263
1.50	0.0012	8.443	0.248	0.248
1.60	0.0012	8.455	0.236	0.234
1.80	0.0010	8.473	0.218	0.210
2.00	0.0009	8.498	0.194	0.191



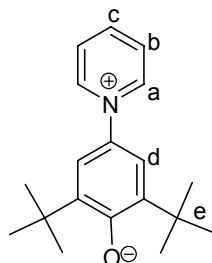
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 120 \pm 38$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 2.11$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 1.53$$

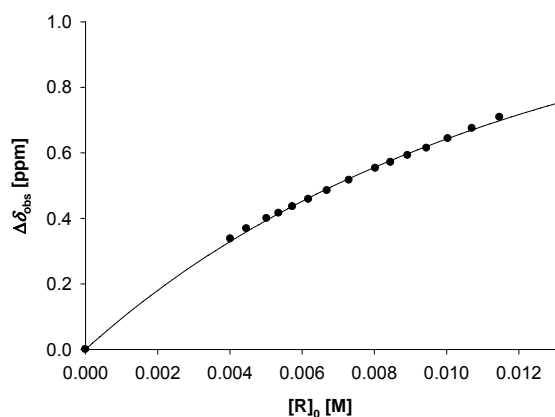
46@13b: ^1H -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1), 25 °C): δ_c [ppm] = 1.68 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 1.92 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.47 (s, 6 H, -CH₃), 4.96 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 6.58 (d, 4 H, DeVio H_a), 6.51 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.09 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 6.75 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.78 (d, 4 H, DeVio H_b), 6.90 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13b	M_R [g/mol]:	622.72
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	283.41
T [°C]:	25	m_R [mg]:	5.00
Substrat:	48	m_S [mg]:	3.11



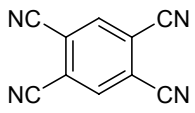
$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 9.132	V_0 [mL]:	3.00
$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.309	$[\text{S}]_0$ [mM]:	3.66
$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.454		
$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm] = 7.403		
$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm] = 1.497		

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.70	0.0115	8.423	0.709	0.698
0.75	0.0107	8.457	0.675	0.670
0.80	0.0100	8.489	0.644	0.644
0.85	0.0094	8.518	0.615	0.620
0.90	0.0089	8.540	0.592	0.597
0.95	0.0085	8.561	0.571	0.576
1.00	0.0080	8.579	0.553	0.557
1.10	0.0073	8.615	0.517	0.521
1.20	0.0067	8.647	0.485	0.490
1.30	0.0062	8.674	0.458	0.462
1.40	0.0057	8.696	0.436	0.437
1.50	0.0054	8.716	0.416	0.415
1.60	0.0050	8.732	0.400	0.395
1.80	0.0045	8.764	0.369	0.359
2.00	0.0040	8.794	0.338	0.330

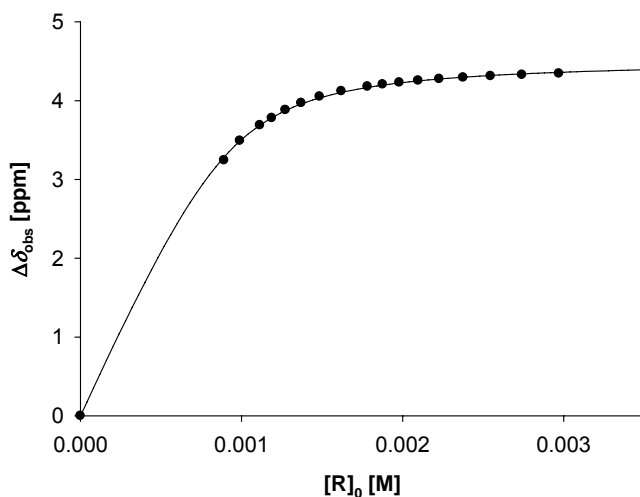


K_a [M^{-1}]	=	84 ± 12
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	1.55
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	2.04
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	1.51
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	0.53
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	0.05

48@13b: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_C [ppm] = 1.45 (s, 18 H, **48** H_e), 2.58 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.71 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2.79 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.51 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 6.27 (dd, 2H, **48** H_b), 6.87 (s, 2H, **48** H_d), 6.95 (t, 1H, **48** H_c), 7.32 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.58 (d, 2H, **48** H_a), 7.69 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.72 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.03 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	178.15
T [°C]:	25	m_R [mg]:	0.96
Substrat:	TCNB (41)	m_S [mg]:	1.01
	δ_0 [ppm] = 8.234	V_0 [mL]:	6.01
		$[S]_0$ [mM]:	0.94

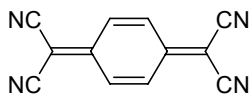
V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0030	3.891	4.343	4.359
0.65	0.0027	3.907	4.327	4.339
0.70	0.0025	3.924	4.310	4.319
0.75	0.0024	3.941	4.293	4.297
0.80	0.0022	3.961	4.273	4.274
0.85	0.0021	3.981	4.253	4.249
0.90	0.0020	4.005	4.229	4.224
0.95	0.0019	4.030	4.205	4.196
1.00	0.0018	4.057	4.177	4.167
1.10	0.0016	4.115	4.119	4.104
1.20	0.0015	4.184	4.050	4.034
1.30	0.0014	4.265	3.970	3.957
1.40	0.0013	4.353	3.881	3.873
1.50	0.0012	4.457	3.778	3.783
1.60	0.0011	4.548	3.686	3.688
1.80	0.0010	4.744	3.491	3.487
2.00	0.0009	4.993	3.242	3.282



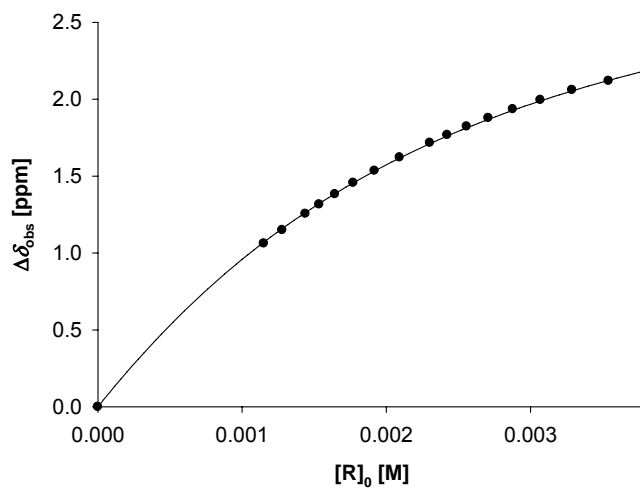
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 12783 \pm 666$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 4.52$$

41@13c: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} [ppm] = 2.59 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.70 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 3.71 (s, 2 H, TCNB), 4.66 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.28 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.50 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.63 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.68 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), n. d. (s, 2 H, -OH).

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	204.19
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.24
Substrat:	TCNQ (42)	m_S [mg]:	1.76
	δ_0 [ppm] = 7.568	V_0 [mL]:	6.70
		$[S]_0$ [mM]:	1.29

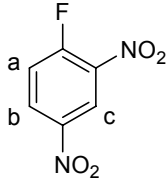
V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0038	5.399	2.169	2.193
0.65	0.0035	5.449	2.119	2.122
0.70	0.0033	5.509	2.059	2.054
0.75	0.0031	5.573	1.995	1.989
0.80	0.0029	5.633	1.935	1.927
0.85	0.0027	5.690	1.878	1.869
0.90	0.0026	5.745	1.823	1.813
0.95	0.0024	5.801	1.767	1.761
1.00	0.0023	5.852	1.716	1.710
1.10	0.0021	5.947	1.621	1.617
1.20	0.0019	6.033	1.535	1.533
1.30	0.0018	6.112	1.456	1.456
1.40	0.0016	6.186	1.382	1.386
1.50	0.0015	6.253	1.316	1.322
1.60	0.0014	6.314	1.254	1.263
1.80	0.0013	6.419	1.149	1.159
2.00	0.0012	6.506	1.062	1.070



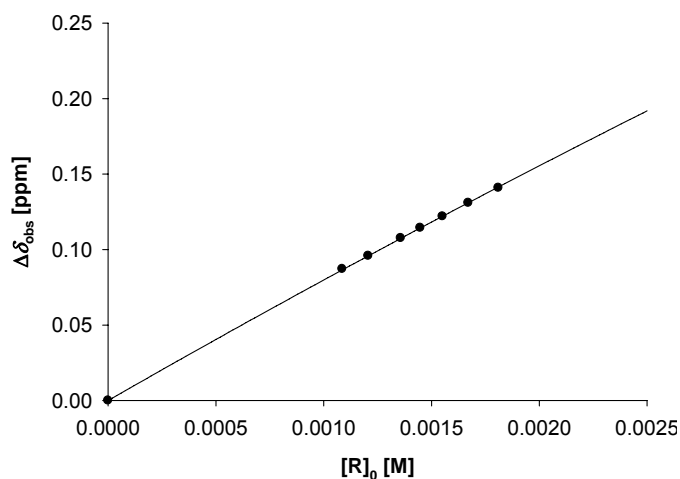
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 636 \pm 33$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 3.35$$

42@13c: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_C [ppm] = 2.56 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.65 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.22 (s, 4 H, TCNQ), 4.61 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.24 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.51 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.61 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.68 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), n. d. (s, 2 H, -OH).

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	186.10
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.17
Substrat:	FDNB (43)	m_S [mg]:	1.81
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 7.514	V_0 [mL]:	7.58
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.530	$[\text{S}]_0$ [mM]:	1.28
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.974		

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
1.20	0.0018	8.389	0.141	0.138
1.30	0.0017	8.399	0.131	0.130
1.40	0.0016	8.408	0.122	0.122
1.50	0.0014	8.416	0.114	0.116
1.60	0.0014	8.423	0.108	0.110
1.80	0.0012	8.434	0.096	0.100
2.00	0.0011	8.443	0.087	0.091



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 29 \pm 16$$

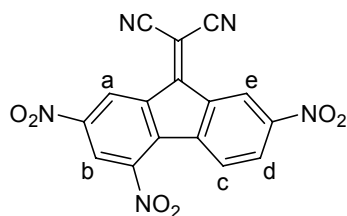
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 2.85$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 2.88$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.51$$

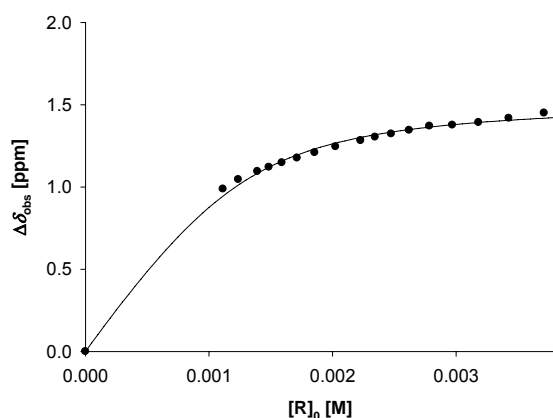
43@13c: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} [ppm] = 2.64 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 2.69 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 4.61 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 4.67.34 (t, 1 H, FDNB H_a), 5.65 (m, 1 H, FDNB H_b), 6.47 (m, 1 H, FDNB H_c), 7.34 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 8.05 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.73 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 9.38 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), n. d. (s, 2 H, -OH).

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	363.25
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.20
Substrat:	TNF (44)	m_S [mg]:	1.34



δ_0 (H_a) [ppm] = 9.667	V_0 [mL]:	2.89
δ_0 (H_b) [ppm] = 8.928	$[\text{S}]_0$ [mM]:	1.28
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.214		
δ_0 (H_d) [ppm] = 8.556		
δ_0 (H_e) [ppm] = 9.488		

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_e)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_e)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_e)$ [ppm]
0.60	0.0037	8.039	1.449	1.418
0.65	0.0034	8.070	1.418	1.405
0.70	0.0032	8.096	1.392	1.392
0.75	0.0030	8.112	1.376	1.378
0.80	0.0028	8.119	1.370	1.364
0.85	0.0026	8.144	1.345	1.349
0.90	0.0025	8.166	1.323	1.334
0.95	0.0023	8.186	1.303	1.318
1.00	0.0022	8.206	1.282	1.301
1.10	0.0020	8.244	1.245	1.267
1.20	0.0019	8.280	1.209	1.231
1.30	0.0017	8.312	1.177	1.195
1.40	0.0016	8.341	1.148	1.157
1.50	0.0015	8.368	1.120	1.120
1.60	0.0014	8.394	1.095	1.083
1.80	0.0012	8.443	1.045	1.012
2.00	0.0011	8.500	0.988	0.945



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 4931 \pm 993$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 1.04$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 1.00$$

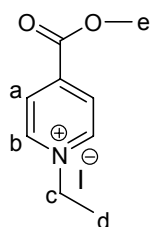
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.87$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) [\text{ppm}] = 2.82$$

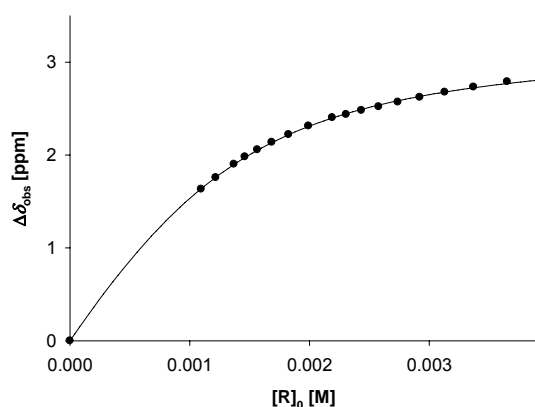
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) [\text{ppm}] = 1.53$$

44@13c: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} [ppm] = 2.59 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.74 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.67 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.35 (d, 1 H, TNF H_c), 5.74 (dd, 1 H, TNF H_d), 6.90 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.39 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 7.61 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.93 (d, 1 H, TNF H_b), 7.96 (d, 1 H, TNF H_e), 8.04 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 8.63 (d, 1 H, TNF H_a), n. d. (s, 2 H, -OH).

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	293.11
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.18
Substrat:	KS (45)	m_S [mg]:	2.18
	δ_0 (H_a) [ppm] = 8.516	V_0 [mL]:	5.78
	δ_0 (H_b) [ppm] = 9.695	$[\text{S}]_0$ [mM]:	1.29
	δ_0 (H_c) [ppm] = 5.108		
	δ_0 (H_d) [ppm] = 1.756		
	δ_0 (H_e) [ppm] = 4.037		



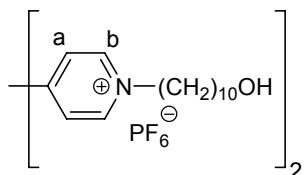
V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0037	5.725	2.791	2.770
0.65	0.0034	5.782	2.734	2.725
0.70	0.0031	5.839	2.677	2.678
0.75	0.0029	5.894	2.623	2.632
0.80	0.0027	5.946	2.570	2.585
0.85	0.0026	5.995	2.521	2.538
0.90	0.0024	6.034	2.482	2.491
0.95	0.0023	6.078	2.438	2.445
1.00	0.0022	6.112	2.404	2.399
1.10	0.0020	6.203	2.313	2.307
1.20	0.0018	6.294	2.222	2.219
1.30	0.0017	6.379	2.137	2.133
1.40	0.0016	6.459	2.057	2.051
1.50	0.0015	6.535	1.982	1.972
1.60	0.0014	6.615	1.901	1.898
1.80	0.0012	6.758	1.758	1.760
2.00	0.0011	6.882	1.634	1.638



K_a [M^{-1}]	=	2286 ± 106
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	3.25
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	3.09
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	0.97
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	0.56
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	0.02

45@13c: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} [ppm] = 1.20 (t, 1 H, KS H_d), 2.44 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.59 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.02 (s, 1 H, KS H_e), 4.14 (q, 1 H, KS H_c), 4.75 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.27 (d, 1 H, KS H_a), 6.60 (d, 1 H, KS H_b), 7.23 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.61 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.66 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.74 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), n. d. (s, 2 H, -OH).

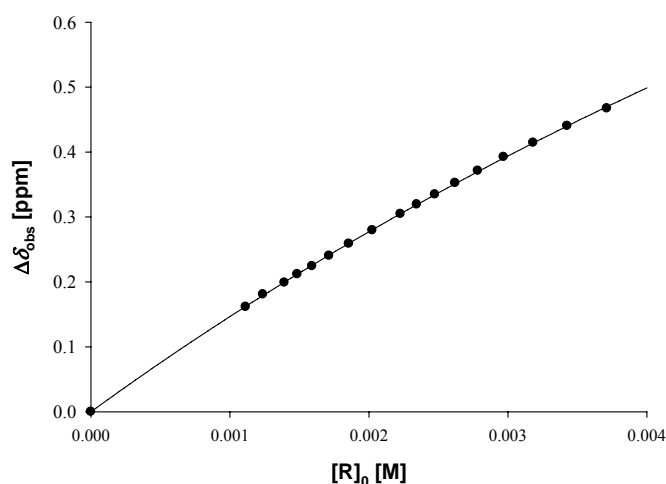
Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1)	M_S [g/mol]:	760.67
T [°C]:	25	m_R [mg]:	1.20
Substrat:	DeVio (46)	m_S [mg]:	2.83
		V_0 [mL]:	3.00
		$[S]_0$ [mM]:	1.24



$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 8.692$$

$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 9.315$$

V [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0037	8.224	0.467	0.470
0.65	0.0034	8.251	0.440	0.440
0.70	0.0032	8.277	0.414	0.414
0.75	0.0030	8.299	0.393	0.391
0.80	0.0028	8.320	0.371	0.370
0.85	0.0026	8.339	0.352	0.351
0.90	0.0025	8.357	0.335	0.334
0.95	0.0023	8.372	0.319	0.319
1.00	0.0022	8.387	0.305	0.305
1.10	0.0020	8.412	0.279	0.280
1.20	0.0019	8.433	0.259	0.259
1.30	0.0017	8.451	0.240	0.241
1.40	0.0016	8.467	0.224	0.226
1.50	0.0015	8.480	0.212	0.212
1.60	0.0014	8.493	0.199	0.200
1.80	0.0012	8.511	0.181	0.179
2.00	0.0011	8.530	0.162	0.162

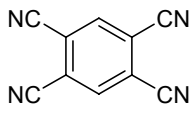


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 72 \pm 4$$

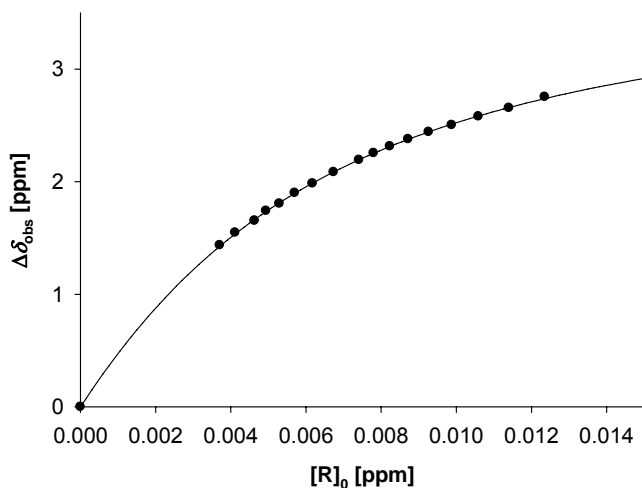
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 2.34$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 1.29$$

46@13c: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1), 25 °C): δ_C [ppm] = 0.64 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 1.17 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 6.35 (d, 4 H, DeVio H_a), 6.49 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 6.21 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 6.82 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 6.91 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.33 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 8.03 (d, 4 H, DeVio H_b), n. d. (s, 2 H, -OH).

Rezeptor:	13d	M_R [g/mol]:	566.70
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	178.15
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.20
Substrat:	TCNB (41)	m_S [mg]:	1.90
	δ_0 [ppm] = 8.234	V_0 [mL]:	3.35
		$[S]_0$ [mM]:	3.18

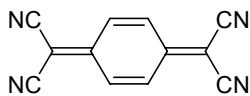
V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0124	5.481	2.753	2.738
0.65	0.0114	5.580	2.654	2.659
0.70	0.0106	5.655	2.579	2.584
0.75	0.0099	5.731	2.503	2.511
0.80	0.0093	5.793	2.441	2.442
0.85	0.0087	5.857	2.377	2.376
0.90	0.0082	5.920	2.314	2.313
0.95	0.0078	5.981	2.253	2.253
1.00	0.0074	6.041	2.193	2.195
1.10	0.0067	6.150	2.084	2.087
1.20	0.0062	6.250	1.984	1.988
1.30	0.0057	6.335	1.899	1.897
1.40	0.0053	6.429	1.805	1.813
1.50	0.0049	6.493	1.741	1.736
1.60	0.0046	6.581	1.653	1.664
1.80	0.0041	6.687	1.547	1.537
2.00	0.0037	6.799	1.435	1.426



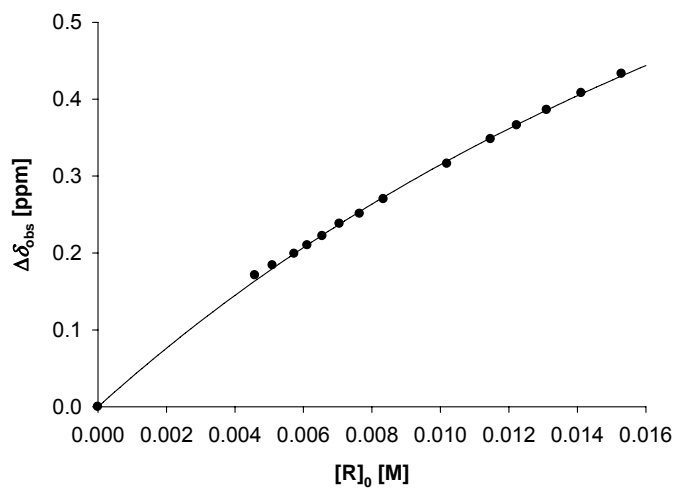
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 219 \pm 6$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 3.97$$

41@13d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = 2.50 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.66 (dt, 2H, 23i-H, 24i-H), 4.15 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.26 (s, 2 H, TCNB), 4.70 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 7.20 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.47 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.50 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.60 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13d	M_R [g/mol]:	566.70
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	204.19
T [°C]:	25	m_R [mg]:	5.20
Substrat:	TCNQ (42)	m_S [mg]:	3.70
	δ_0 [ppm] = 7.568	V_0 [mL]:	3.59
		$[S]_0$ [mM]:	5.05

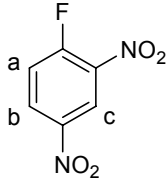
V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0153	7.135	0.433	0.430
0.65	0.0141	7.160	0.408	0.407
0.70	0.0131	7.182	0.386	0.386
0.75	0.0122	7.202	0.366	0.367
0.80	0.0115	7.220	0.348	0.350
0.90	0.0102	7.252	0.316	0.320
1.10	0.0083	7.298	0.270	0.273
1.20	0.0076	7.317	0.251	0.254
1.30	0.0071	7.330	0.238	0.238
1.40	0.0066	7.346	0.222	0.223
1.50	0.0061	7.358	0.210	0.211
1.60	0.0057	7.369	0.199	0.199
1.80	0.0051	7.384	0.184	0.180
2.00	0.0046	7.397	0.171	0.164



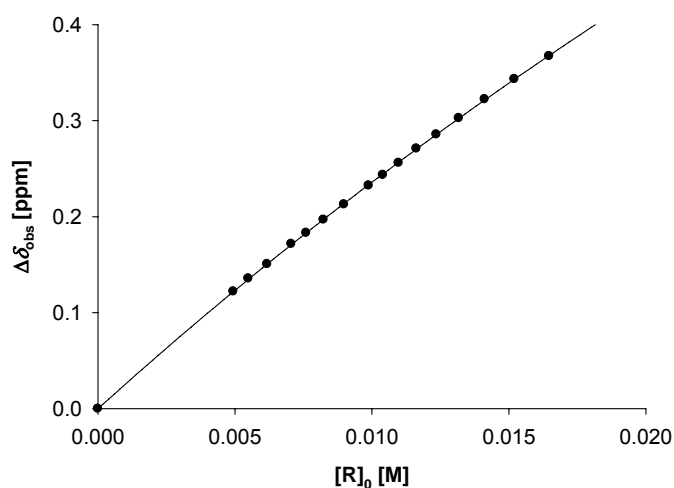
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 37 \pm 5$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 1.28$$

42@13d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_{C} [ppm] = 2.45 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.57 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 3.95 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.59 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 6.29 (s, 4 H, TCNQ), 7.24 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.55 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.67 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.89 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13d	M_R [g/mol]:	566.70
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	186.10
T [°C]:	25	m_R [mg]:	5.60
Substrat:	FDNB (43)	m_S [mg]:	3.90
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 7.514	V_0 [mL]:	5.11
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.530	$[\text{S}]_0$ [mM]:	4.10
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.974		

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0165	7.147	0.367	0.368
0.65	0.0152	7.171	0.343	0.343
0.70	0.0141	7.192	0.322	0.321
0.75	0.0132	7.211	0.303	0.302
0.80	0.0124	7.228	0.286	0.285
0.85	0.0116	7.243	0.271	0.270
0.90	0.0110	7.258	0.256	0.257
0.95	0.0104	7.271	0.244	0.244
1.00	0.0099	7.282	0.232	0.233
1.10	0.0090	7.301	0.213	0.214
1.20	0.0082	7.317	0.197	0.197
1.30	0.0076	7.331	0.183	0.183
1.40	0.0071	7.342	0.172	0.171
1.60	0.0062	7.363	0.151	0.151
1.80	0.0055	7.378	0.136	0.135
2.00	0.0049	7.392	0.122	0.122



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 10 \pm 1$$

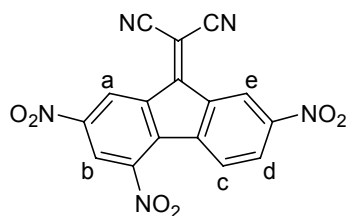
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 2.65$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 2.17$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.00$$

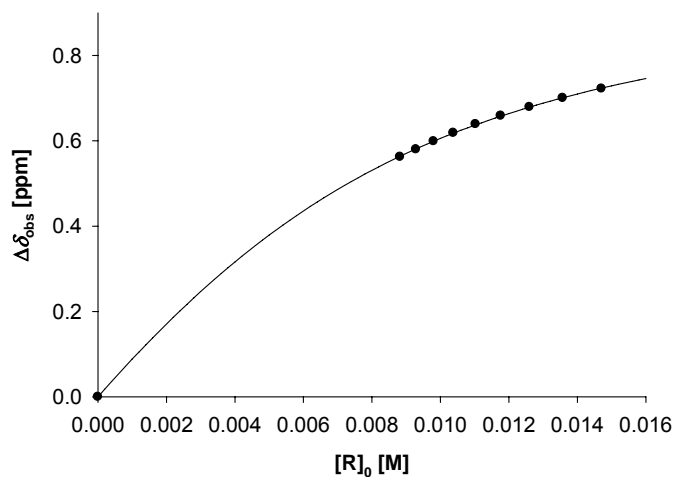
43@13d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 2.51 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.70 (dt, 2H, 23i-H, 24i-H), 4.16 (s, 6 H, -OCH₃), 4.67 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 4.86 (t, 1 H, FDNB H_a), 6.36 (m, 1 H, FDNB H_b), 6.97 (m, 1 H, FDNB H_c), 7.22 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.44 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.56 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.67 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

Rezeptor:	13d	M_R [g/mol]:	566.70
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	363.25
T [°C]:	25	m_R [mg]:	5.00
Substrat:	TNF (44)	m_S [mg]:	8.20



δ_0 (H_a) [ppm] = 9.667	V_0 [mL]:	3.08
δ_0 (H_b) [ppm] = 8.928	$[S]_0$ [mM]:	7.34
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.214		
δ_0 (H_d) [ppm] = 8.556		
δ_0 (H_e) [ppm] = 9.488		

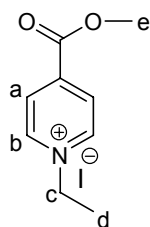
V [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}} (H_e)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}} (H_e)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}} (H_e)$ [ppm]
0.60	0.0147	8.766	0.723	0.741
0.65	0.0136	8.788	0.701	0.711
0.70	0.0126	8.809	0.679	0.682
0.75	0.0118	8.830	0.659	0.655
0.80	0.0110	8.849	0.639	0.631
0.85	0.0104	8.870	0.619	0.607
0.90	0.0098	8.889	0.599	0.585
0.95	0.0093	8.908	0.580	0.565
1.00	0.0088	8.926	0.562	0.546
1.00	0.0088	8.926	0.562	0.546



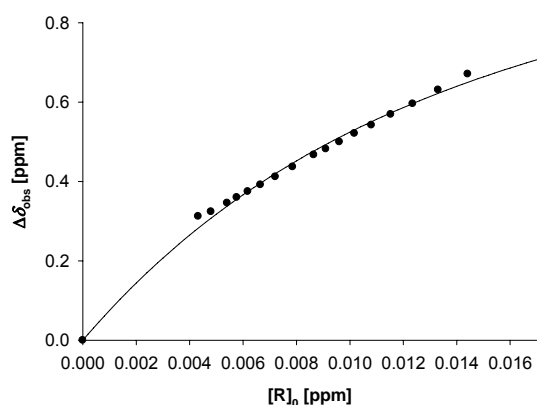
K_a [M^{-1}]	=	268 ± 14
$\Delta\delta_{\text{max}} (H_a)$ [ppm]	=	1.34
$\Delta\delta_{\text{max}} (H_b)$ [ppm]	=	1.08
$\Delta\delta_{\text{max}} (H_c)$ [ppm]	=	1.75
$\Delta\delta_{\text{max}} (H_d)$ [ppm]	=	1.45
$\Delta\delta_{\text{max}} (H_e)$ [ppm]	=	1.01

44@13d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 2.48 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.63 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 4.11 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.62 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 6.46 (d, 1 H, TNF H_c), 6.91 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.11 (dd, 1 H, TNF H_d), 7.15 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.26 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 7.34 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.85 (d, 1 H, TNF H_b), 8.32 (d, 1 H, TNF H_a), 8.48 (d, 1 H, TNF H_e).

Rezeptor:	13d	M_R [g/mol]:	566.70
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	293.11
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.90
Substrat:	KS (45)	m_S [mg]:	5.40
	δ_0 (H_a) [ppm] = 8.516	V_0 [mL]:	3.86
	δ_0 (H_b) [ppm] = 9.695	$[\text{S}]_0$ [mM]:	4.77
	δ_0 (H_c) [ppm] = 5.108		
	δ_0 (H_d) [ppm] = 1.756		
	δ_0 (H_e) [ppm] = 4.037		



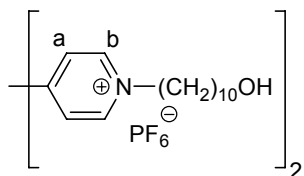
V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0144	9.024	0.671	0.650
0.65	0.0133	9.064	0.631	0.622
0.70	0.0124	9.099	0.596	0.596
0.75	0.0115	9.126	0.569	0.573
0.80	0.0108	9.153	0.542	0.551
0.85	0.0102	9.174	0.521	0.530
0.90	0.0096	9.195	0.500	0.511
0.95	0.0091	9.213	0.482	0.493
1.00	0.0086	9.228	0.467	0.477
1.10	0.0079	9.258	0.437	0.446
1.20	0.0072	9.283	0.412	0.420
1.30	0.0067	9.303	0.392	0.396
1.40	0.0062	9.320	0.375	0.375
1.50	0.0058	9.335	0.360	0.355
1.60	0.0054	9.349	0.346	0.338
1.80	0.0048	9.371	0.324	0.308
2.00	0.0043	9.383	0.312	0.283



K_a [M^{-1}]	=	88 ± 24
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	0.96
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	1.27
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	0.46
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	0.43
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	0.14

45@13d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ_{C} [ppm] = 1.33 (t, 1 H, KS H_d), 2.44 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.56 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 3.90 (s, 1 H, KS H_e), 3.94 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.58 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 4.65 (q, 1 H, KS H_c), 7.27 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.55 (d, 1 H, KS H_a), 7.57 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.75 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 8.00 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H), 8.43 (d, 1 H, KS H_b).

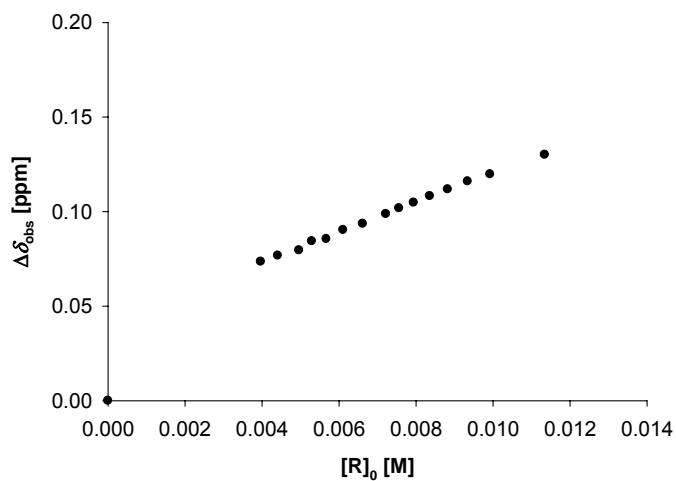
Rezeptor:	13d	M_R [g/mol]:	566.70
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1)	M_S [g/mol]:	760.67
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.50
Substrat:	DeVio (46)	m_S [mg]:	15.70
		V_0 [mL]:	3.00
		$[S]_0$ [mM]:	6.88



$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 8.692$$

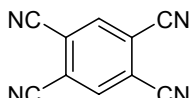
$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 9.315$$

V [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.70	0.0113	8.562	0.130
0.80	0.0099	8.572	0.120
0.85	0.0093	8.576	0.116
0.90	0.0088	8.580	0.112
0.95	0.0084	8.583	0.108
1.00	0.0079	8.587	0.105
1.05	0.0076	8.590	0.102
1.10	0.0072	8.593	0.099
1.20	0.0066	8.598	0.094
1.30	0.0061	8.601	0.090
1.40	0.0057	8.606	0.085
1.50	0.0053	8.607	0.084
1.60	0.0050	8.612	0.079
1.80	0.0044	8.615	0.077
2.00	0.0040	8.618	0.073

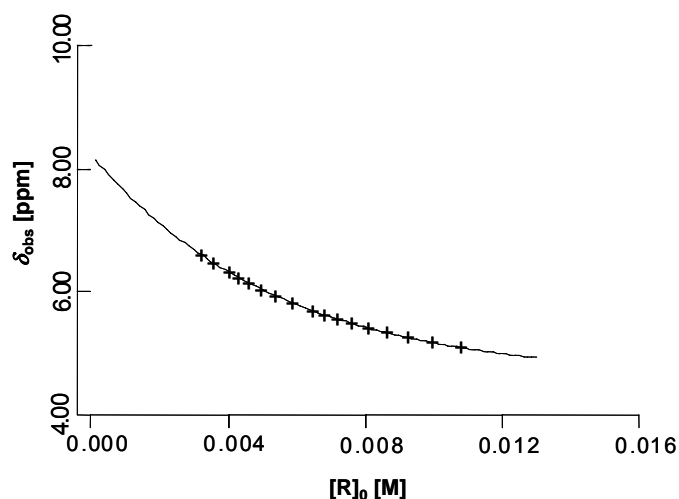


$$K_a [\text{M}^{-1}] \sim 5$$

Abgeschätzt nach Gleichung (11)
unter Verwendung der Sättigungs-
verschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$ des Komplexes
46@13c.

Rezeptor:	14d	M_R [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	178.15
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.00
Substrat:	TCNB (41)	m_S [mg]:	3.30
	δ_0 [ppm] = 8.234	V_0 [mL]:	6.01
		$[S]_0$ [mM]:	3.08

V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]
0.60	0.0108	5.104	3.130
0.65	0.0100	5.186	3.049
0.70	0.0093	5.266	2.969
0.75	0.0087	5.343	2.891
0.80	0.0081	5.418	2.816
0.85	0.0076	5.492	2.742
0.90	0.0072	5.563	2.672
0.95	0.0068	5.631	2.603
1.00	0.0065	5.697	2.537
1.10	0.0059	5.821	2.413
1.20	0.0054	5.937	2.297
1.30	0.0050	6.044	2.191
1.40	0.0046	6.143	2.091
1.50	0.0043	6.234	2.000
1.60	0.0041	6.321	1.913
1.80	0.0036	6.473	1.761
2.00	0.0033	6.595	1.640



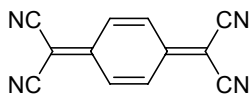
$$K_a(\text{RS}) [\text{M}^{-1}] = 476 \pm 48$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{RS}) [\text{ppm}] = 3.39$$

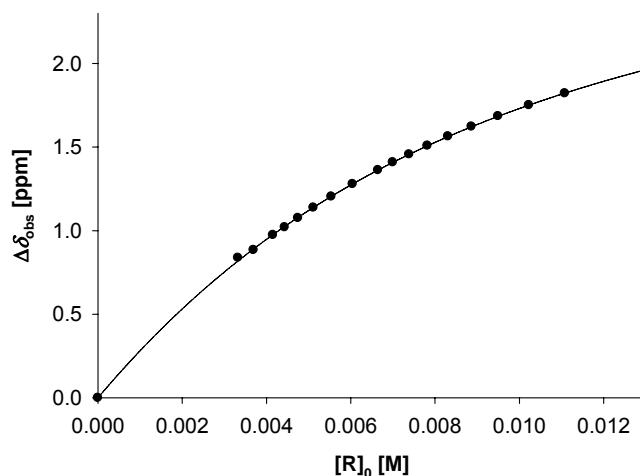
$$K_a(\text{R}_2\text{S}) [\text{M}^{-1}] = 120 \pm 12$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{R}_2\text{S}) [\text{ppm}] = 3.95$$

Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms HOSTEST.^[104]

Rezeptor:	14d	M_R [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	204.19
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.10
Substrat:	TCNQ (42)	m_S [mg]:	2.50
	δ_0 [ppm] = 7.568	V_0 [mL]:	3.00
		$[S]_0$ [mM]:	4.15

V [mL]	$[R]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0111	5.747	1.821	1.822
0.65	0.0102	5.818	1.751	1.751
0.70	0.0095	5.883	1.685	1.683
0.75	0.0089	5.946	1.622	1.621
0.80	0.0083	6.004	1.564	1.562
0.85	0.0078	6.060	1.508	1.507
0.90	0.0074	6.112	1.456	1.456
0.95	0.0070	6.159	1.409	1.408
1.00	0.0066	6.206	1.362	1.362
1.10	0.0060	6.290	1.278	1.279
1.20	0.0055	6.365	1.203	1.205
1.30	0.0051	6.431	1.138	1.139
1.40	0.0047	6.493	1.075	1.079
1.50	0.0044	6.548	1.021	1.025
1.60	0.0042	6.594	0.974	0.976
1.80	0.0037	6.684	0.884	0.891
2.00	0.0033	6.731	0.837	0.819

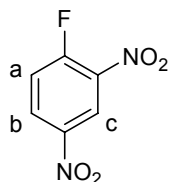


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 152 \pm 7$$

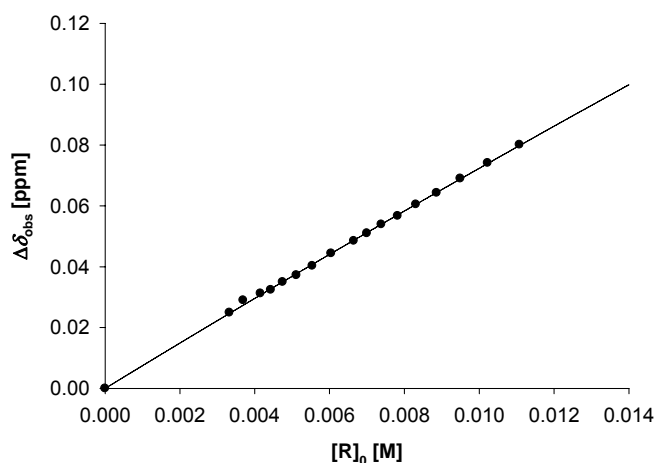
$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 3.20$$

42@14d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25° C): δ_c [ppm] = 2.51 (dt, 1 H, 26a-H), 2.52 (dt, 1 H, 26i-H), 2.60 (dt, 1 H, 25a-H), 2.60 (dt, 1 H, 25i-H), 4.19 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 4.37 (s, 4 H, TCNQ), 4.58 (t, 2 H, 10-H, 19-H), 4.87 (t, 2 H, 7-H, 22-H), 7.34 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.71 (s, 2 H, 9-H, 20-H), 7.84 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 7.89 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.93 (s, 2 H, 6-H, 23-H), 8.19 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 8.24 (s, 2 H, 5-H, 24-H).

Rezeptor:	14d	M_R [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	186.10
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.10
Substrat:	FDNB (43)	m_S [mg]:	2.70
		V_0 [mL]:	3.00
		$[S]_0$ [mM]:	4.80
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 7.514		
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.530		
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.974		



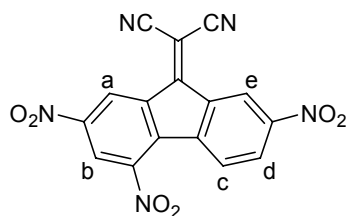
V [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0111	7.434	0.080	0.080
0.65	0.0102	7.440	0.074	0.074
0.70	0.0095	7.445	0.069	0.069
0.75	0.0089	7.450	0.064	0.064
0.80	0.0083	7.454	0.061	0.061
0.85	0.0078	7.457	0.057	0.057
0.90	0.0074	7.460	0.054	0.054
0.95	0.0070	7.463	0.051	0.051
1.00	0.0066	7.466	0.049	0.049
1.10	0.0060	7.470	0.044	0.044
1.20	0.0055	7.474	0.040	0.041
1.30	0.0051	7.477	0.037	0.038
1.40	0.0047	7.479	0.035	0.035
1.50	0.0044	7.482	0.032	0.033
1.60	0.0042	7.483	0.031	0.031
1.80	0.0037	7.485	0.029	0.027
2.00	0.0033	7.489	0.025	0.025



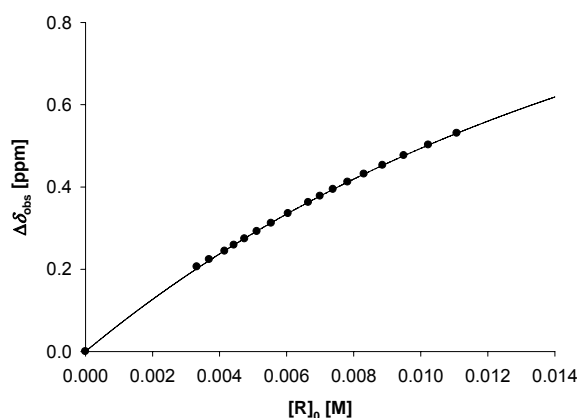
$$\begin{aligned}
 K_a [\text{M}^{-1}] &= 4 \pm 3 \\
 \Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) [\text{ppm}] &= 1.92 \\
 \Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) [\text{ppm}] &= 1.59 \\
 \Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) [\text{ppm}] &= 1.42
 \end{aligned}$$

43@14d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25° C): δ_c [ppm] = 2.47 (dt, 1 H, 26a-H), 2.54 (dt, 1 H, 25a-H), 2.58 (dt, 1 H, 26i-H), 2.62 (dt, 1 H, 25i-H), 4.07 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 4.50 (t, 2 H, 10-H, 19-H), 5.59 (t, 1 H, FDNB H_a), 4.88 (t, 2 H, 7-H, 22-H), 6.94 (m, 1 H, FDNB H_b), 7.30 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.55 (m, 1 H, FDNB H_c), 7.58 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.72 (s, 2 H, 6-H, 23-H), 7.75 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 7.94 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 8.01 (s, 2 H, 9-H, 20-H), 8.07 (s, 2 H, 5-H, 24-H).

Rezeptor:	14d	M_R [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	363.25
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.10
Substrat:	TNF (44)	m_S [mg]:	6.10
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 9.667	V_0 [mL]:	3.00
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.928	$[\text{S}]_0$ [mM]:	5.60
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.214		
	$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm] = 8.556		
	$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm] = 9.488		

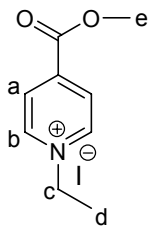


V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0111	9.020	0.531	0.531
0.65	0.0102	9.045	0.502	0.502
0.70	0.0095	9.068	0.477	0.476
0.75	0.0089	9.089	0.453	0.453
0.80	0.0083	9.107	0.431	0.431
0.85	0.0078	9.124	0.412	0.412
0.90	0.0074	9.140	0.394	0.394
0.95	0.0070	9.155	0.378	0.378
1.00	0.0066	9.168	0.362	0.363
1.10	0.0060	9.191	0.336	0.336
1.20	0.0055	9.212	0.312	0.313
1.30	0.0051	9.230	0.292	0.293
1.40	0.0047	9.245	0.274	0.275
1.50	0.0044	9.259	0.259	0.259
1.60	0.0042	9.272	0.244	0.245
1.80	0.0037	9.290	0.224	0.221
2.00	0.0033	9.306	0.206	0.202

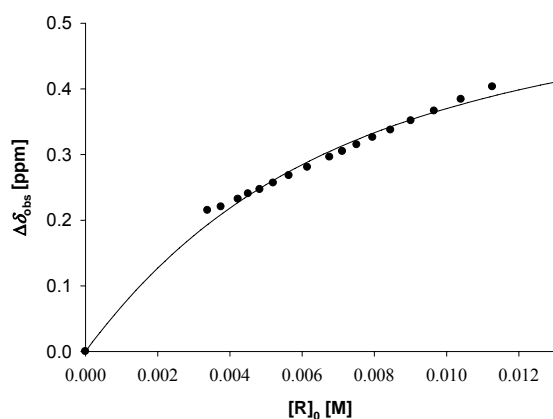


K_a [M^{-1}]	=	61 ± 4
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	1.48
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	1.43
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	1.61
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	1.47
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	1.31

44@14d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 2.54 (dt, 1 H, 25a-H), 2.55 (dt, 1 H, 26a-H), 2.57 (dt, 1 H, 26i-H), 2.59 (dt, 1 H, 25i-H), 4.10 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 4.48 (t, 2 H, 10-H, 19-H), 4.82 (t, 2 H, 7-H, 22-H), 6.61 (d, 1 H, TNF H_c), 7.09 (dd, 1 H, TNF H_d), 7.14 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.15 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.23 (m, 4 H, 13-H, 16-H), 7.24 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 7.40 (m, 4 H, 1-H, 4-H), 7.50 (s, 2 H, 6-H, 23-H), 7.50 (d, 1 H, TNF H_b), 7.66 (s, 2 H, 5-H, 24-H), 8.09 (s, 2 H, 9-H, 20-H), 8.18 (d, 1 H, TNF H_e), 8.19 (d, 1 H, TNF H_a).

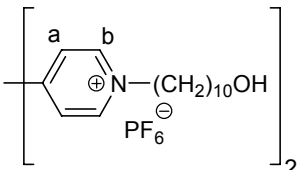
Rezeptor:	14d	M_R [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	CDCl_3	M_S [g/mol]:	293.11
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.17
Substrat:	KS (45)	m_S [mg]:	2.64
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 8.516	V_0 [mL]:	3.01
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 9.695	$[\text{S}]_0$ [mM]:	2.99
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 5.108		
	$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm] = 1.756		
	$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm] = 4.037		

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0113	9.292	0.403	0.389
0.65	0.0104	9.311	0.384	0.376
0.70	0.0097	9.329	0.366	0.364
0.75	0.0090	9.344	0.352	0.353
0.80	0.0085	9.358	0.337	0.342
0.85	0.0080	9.369	0.326	0.332
0.90	0.0075	9.380	0.315	0.323
0.95	0.0071	9.390	0.305	0.313
1.00	0.0068	9.399	0.296	0.305
1.10	0.0061	9.414	0.281	0.289
1.20	0.0056	9.427	0.268	0.274
1.30	0.0052	9.438	0.257	0.261
1.40	0.0048	9.448	0.247	0.248
1.50	0.0045	9.455	0.240	0.237
1.60	0.0042	9.463	0.232	0.227
1.80	0.0038	9.475	0.220	0.209
2.00	0.0034	9.480	0.215	0.193

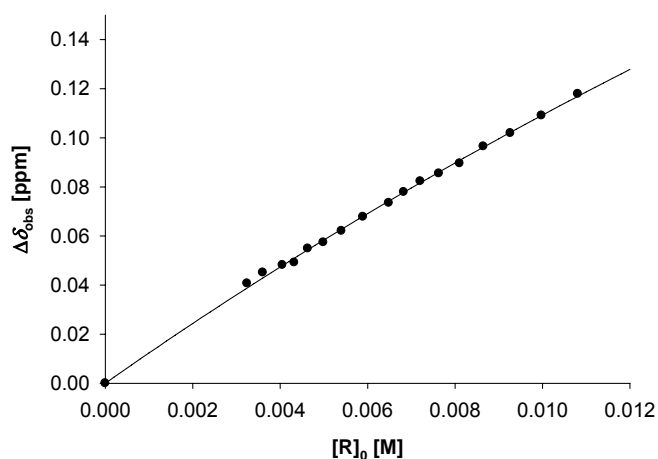


K_a [M^{-1}]	=	195 ± 51
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	0.60
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	0.37
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	0.14
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	0.12
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	-0.01

45@14d: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ_c [ppm] = 1.64 (t, 1 H, KS H_d), 2.58 (dt, 1 H, 26a-H), 2.64 (dt, 1 H, 26i-H), 2.65 (dt, 1 H, 25a-H), 2.69 (dt, 1 H, 25i-H), 4.05 (s, 1 H, KS H_e), 4.13 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 4.64 (t, 2 H, 10-H, 19-H), 4.92 (t, 2 H, 7-H, 22-H), 4.97 (q, 1 H, KS H_c), 7.42 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.82 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.84 (s, 2 H, 6-H, 23-H), 7.93 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 8.02 (s, 2 H, 9-H, 20-H), 8.14 (d, 1 H, KS H_a), 8.22 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 8.25 (s, 2 H, 5-H, 24-H), 9.10 (d, 1 H, KS H_b).

Rezeptor:	14d	M_R [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1)	M_S [g/mol]:	760.67
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.00
Substrat:	DeVio (46)	m_S [mg]:	5.10
	δ_0 (H_a) [ppm] = 8.692	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H_b) [ppm] = 9.315	$[S]_0$ [mM]:	2.24

V [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(H_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(H_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(H_a)$ [ppm]
0.60	0.0108	8.574	0.118	0.117
0.65	0.0100	8.583	0.109	0.109
0.70	0.0093	8.590	0.102	0.102
0.75	0.0086	8.595	0.096	0.096
0.80	0.0081	8.602	0.090	0.091
0.85	0.0076	8.606	0.085	0.086
0.90	0.0072	8.609	0.082	0.082
0.95	0.0068	8.614	0.078	0.078
1.00	0.0065	8.618	0.073	0.074
1.10	0.0059	8.624	0.068	0.068
1.20	0.0054	8.630	0.062	0.063
1.30	0.0050	8.634	0.057	0.058
1.40	0.0046	8.637	0.055	0.054
1.50	0.0043	8.642	0.049	0.051
1.60	0.0041	8.643	0.048	0.048
1.80	0.0036	8.647	0.045	0.043
2.00	0.0032	8.651	0.041	0.039



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 16 \pm 5$$

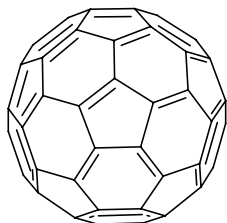
$$\Delta\delta_{\text{max}}(H_a) [\text{ppm}] = 0.83$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(H_b) [\text{ppm}] = 0.67$$

46@14d: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Aceton-}d_6$ (1:1), 25 °C): δ_c [ppm] = 0.42 (dt, 1 H, 25i-H), 0.68 (dt, 1 H, 25a-H), 0.70 (dt, 1 H, 26i-H), 0.98 (dt, 1 H, 26a-H), 3.06 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 4.37 (t, 2 H, 10-H, 19-H), 4.87 (t, 2 H, 7-H, 22-H), 5.47 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 6.38 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 6.51 (s, 2 H, 9-H, 20-H), 7.40 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.61 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 7.86 (d, 4 H, DeVio H_a), 8.07 (s, 2 H, 5-H, 24-H), 8.64 (d, 4 H, DeVio H_b), 8.84 (s, 2 H, 6-H, 23-H).

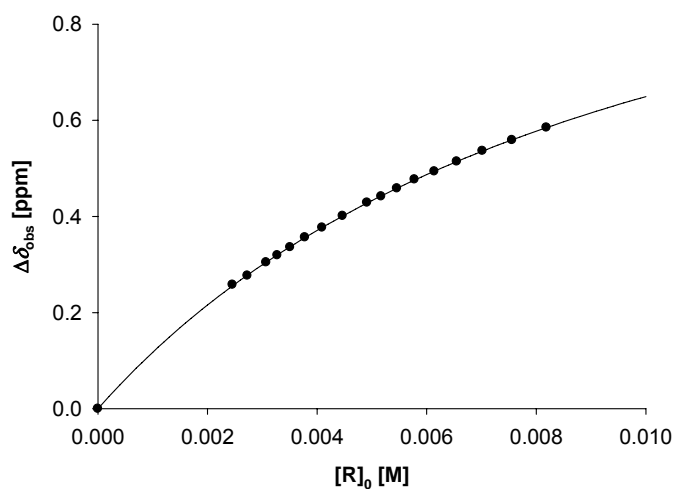
4.4.2 ^{13}C -NMR-Titration des Komplexes **59@14d** mit konstanter Substratkonzentration

Rezeptor:	14d	M_{R} [g/mol]:	616.76
Lösungsmittel:	Benzol- d_6	M_{S} [g/mol]:	720.67
T [°C]:	25	m_{R} [mg]:	3.03
Substrat:	C_{60} (59)	m_{S} [mg]:	2.04
		V_0 [mL]:	6.00
		$[\text{S}]_0$ [mM]:	0.47



$$\delta_0 \text{ [ppm]} = 143.287$$

V [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0082	142.702	0.585	0.585
0.65	0.0076	142.728	0.559	0.559
0.70	0.0070	142.750	0.536	0.536
0.75	0.0066	142.773	0.514	0.514
0.80	0.0061	142.793	0.494	0.494
0.85	0.0058	142.810	0.477	0.476
0.90	0.0055	142.828	0.458	0.459
0.95	0.0052	142.845	0.442	0.443
1.00	0.0049	142.858	0.429	0.428
1.10	0.0045	142.886	0.401	0.401
1.20	0.0041	142.910	0.377	0.377
1.30	0.0038	142.930	0.356	0.356
1.40	0.0035	142.951	0.336	0.337
1.50	0.0033	142.967	0.319	0.320
1.60	0.0031	142.982	0.304	0.305
1.80	0.0027	143.010	0.277	0.278
2.00	0.0025	143.029	0.258	0.256

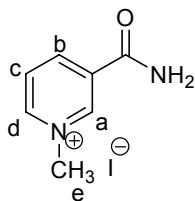


$$K_{\text{a}} [\text{M}^{-1}] = 106 \pm 2$$

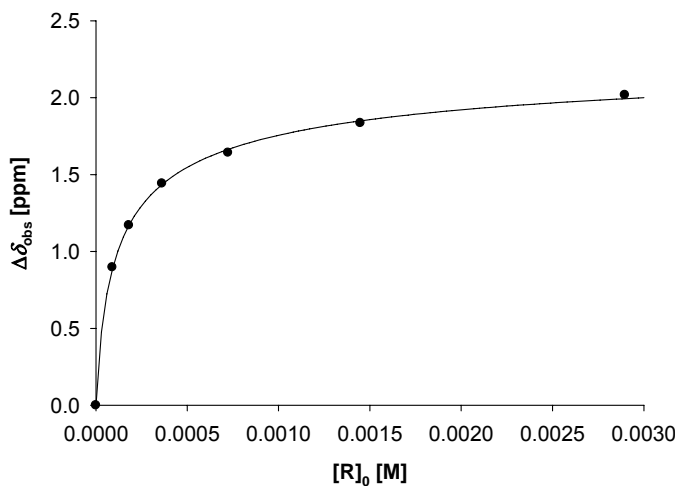
$$\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}] = 1.28$$

4.4.3 ^1H -NMR-Verdünnungstitrationen

Rezeptor:	13g	M_R [g/mol]:	706.53
Lösungsmittel:	Methanol- d_4	M_S [g/mol]:	264.07
T [°C]:	25	m_R [mg]:	6.14
Substrat:	NMNA (64)	m_S [mg]:	2.27
	δ_0 (H_a) [ppm] = 9.377	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H_b) [ppm] = 8.941	$[\text{R}]_0$ [mM]:	2.90
	δ_0 (H_c) [ppm] = 8.191	$[\text{S}]_0$ [mM]:	2.87
	δ_0 (H_d) [ppm] = 9.045		
	δ_0 (H_e) [ppm] = 4.480		

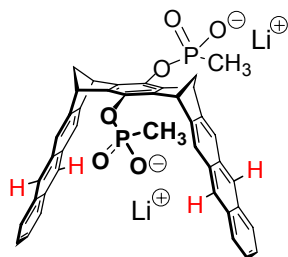


$[\text{R}]_0$ [M]	$[\text{S}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.0029	0.0029	6.175	2.017	1.993
0.0014	0.0014	6.356	1.835	1.849
0.0007	0.0007	6.549	1.642	1.664
0.0004	0.0004	6.749	1.442	1.435
0.0002	0.0002	7.022	1.169	1.171
0.0001	0.0001	7.294	0.897	0.888

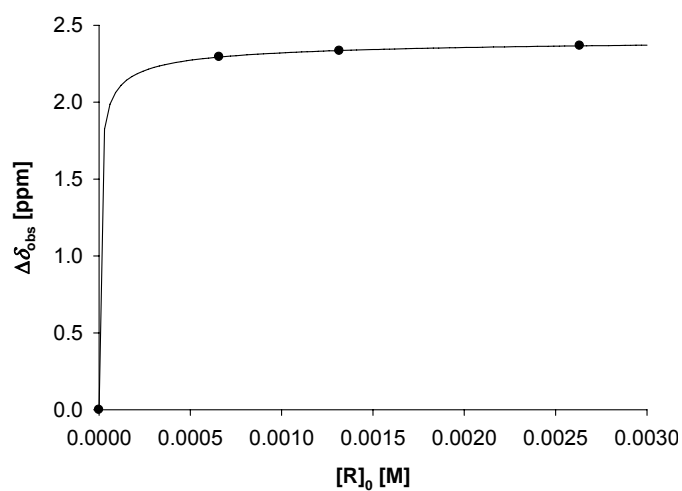


K_a [M^{-1}]	=	10426 ± 1375
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$ [ppm]	=	1.74
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$ [ppm]	=	2.22
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$ [ppm]	=	2.38
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$ [ppm]	=	1.58
$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$ [ppm]	=	1.61

64@13g: ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD , 25 °C): δ_c [ppm] = 1.67 (d, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2.44 (dt, 2 H, 23a-H, 24a-H), 2.71 (dt, 2 H, 23i-H, 24i-H), 2.87 (s, 3 H, NMNA $-\text{CH}_3$), 4.84 (s, 4 H, 7-H, 9-H, 18-H, 20-H), 5.81 (t, 1 H, NMNA H_c), 6.72 (d, 1 H, NMNA H_b), 7.21 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 13-H, 14-H), 7.46 (d, 1 H, NMNA H_d), 7.58 (s, 4 H, 6-H, 10-H, 17-H, 21-H), 7.59 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 12-H, 15-H), 7.64 (s, 1 H, NMNA H_a), 7.69 (s, 4 H, 5-H, 11-H, 16-H, 22-H).

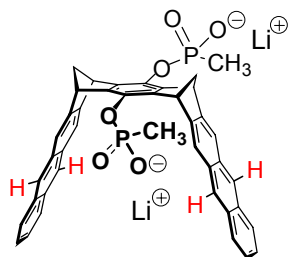
Rezeptor: **13g** M_R [g/mol]: 706.53Lösungsmittel: D₂O m_R [mg]: 5.58 T [°C]: 25 V_0 [mL]: 3.00 $[R]_0$ [mM]: 2.60 δ_0 (H) [ppm] = 8.075 (CD₃OD)

$[R]_0$ [M]	δ_{obs} (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H) [ppm]
0.0026	5.713	2.367	2.366
0.0013	5.747	2.333	2.335
0.0007	5.786	2.294	2.293

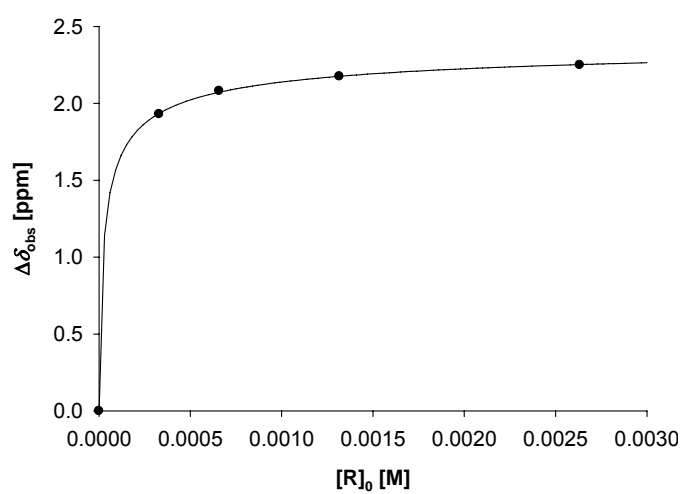


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 195156 \pm 40983$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) [\text{ppm}] = 2.44$$

Rezeptor: **13g** M_R [g/mol]: 706.53Lösungsmittel: D₂O m_R [mg]: 5.58 T [°C]: 50 V_0 [mL]: 3.00 $[R]_0$ [mM]: 2.60 δ_0 (H) [ppm] = 8.075 (CD₃OD)

$[R]_0$ [M]	δ_{obs} (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H) [ppm]
0.0026	5.831	2.249	2.252
0.0013	5.905	2.175	2.176
0.0007	6.000	2.080	2.072
0.0003	6.150	1.930	1.935

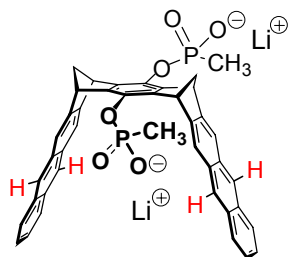


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 27328 \pm 2446$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} \text{ (H) [ppm]} = 2.45$$

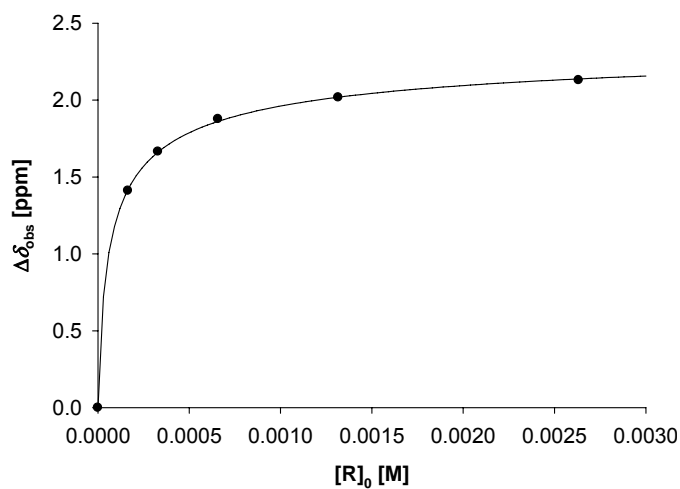
Rezeptor: **13g**
 Lösungsmittel: D₂O
 T [°C]: 65

M_R [g/mol]: 706.53
 m_R [mg]: 5.58
 V_0 [mL]: 3.00
 $[R]_0$ [mM]: 2.60



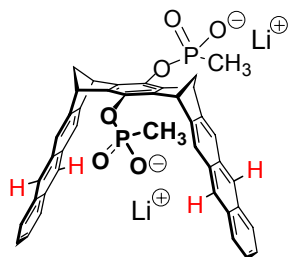
δ_0 (H) [ppm] = 8.075 (CD₃OD)

$[R]_0$ [M]	δ_{obs} (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H) [ppm]
0.0026	5.951	2.129	2.137
0.0013	6.063	2.017	2.018
0.0007	6.204	1.876	1.862
0.0003	6.415	1.665	1.662
0.0002	6.670	1.410	1.419

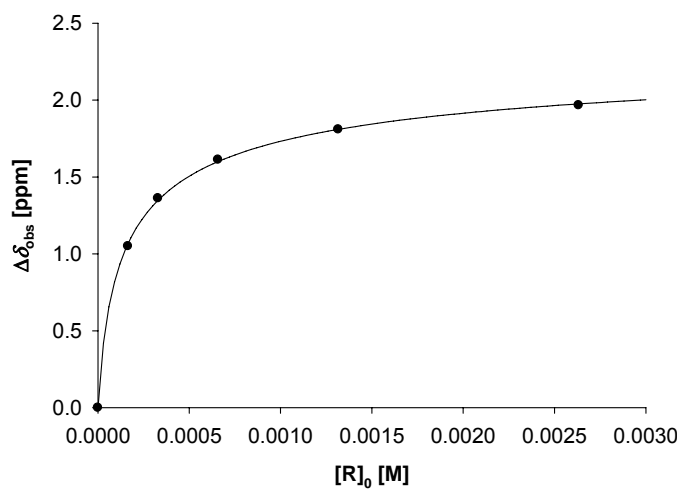


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 9846 \pm 982$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} \text{ (H) [ppm]} = 2.46$$

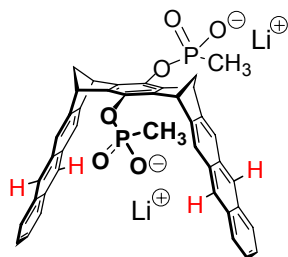
Rezeptor: **13g** M_R [g/mol]: 706.53Lösungsmittel: D₂O m_R [mg]: 5.58 T [°C]: 80 V_0 [mL]: 3.00 $[R]_0$ [mM]: 2.60 δ_0 (H) [ppm] = 8.075 (CD₃OD)

$[R]_0$ [M]	δ_{obs} (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H) [ppm]
0.0026	6.114	1.966	1.975
0.0013	6.271	1.809	1.809
0.0007	6.468	1.612	1.600
0.0003	6.719	1.361	1.349
0.0002	7.030	1.050	1.066

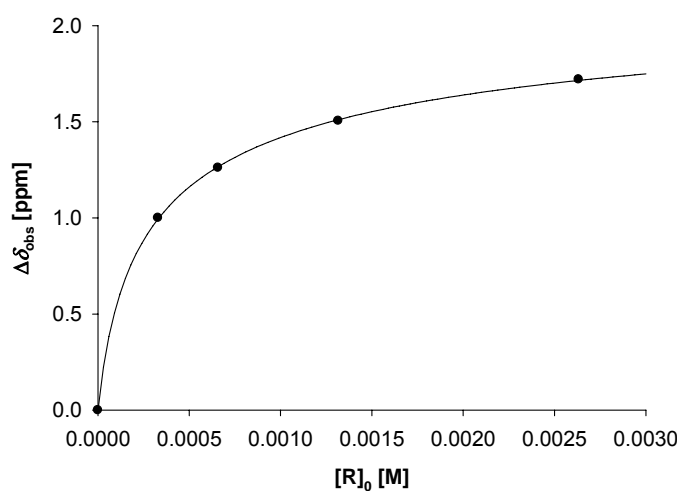


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 4175 \pm 374$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} \text{ (H) [ppm]} = 2.44$$

Rezeptor: **13g** M_R [g/mol]: 706.53Lösungsmittel: D₂O m_R [mg]: 5.58 T [°C]: 95 V_0 [mL]: 3.00 $[R]_0$ [mM]: 2.60 δ_0 (H) [ppm] = 8.075 (CD₃OD)

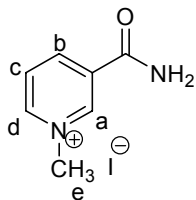
$[R]_0$ [M]	δ_{obs} (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H) [ppm]
0.0026	6.360	1.720	1.715
0.0013	6.575	1.505	1.510
0.0007	6.819	1.261	1.266
0.0003	7.080	1.000	0.994



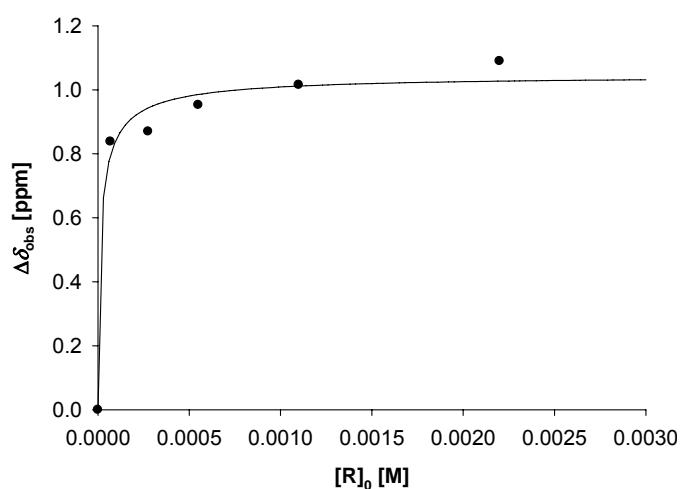
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 1953 \pm 165$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} \text{ (H) [ppm]} = 2.34$$

Rezeptor:	13g	M_R [g/mol]:	706.53
Lösungsmittel:	D ₂ O	M_S [g/mol]:	264.07
T [°C]:	25	m_R [mg]:	4.66
Substrat:	NMNA (64)	m_S [mg]:	2.23
	δ_0 (H _a) [ppm] = 9.220	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H _b) [ppm] = 8.833	$[R]_0$ [mM]:	2.20
	δ_0 (H _c) [ppm] = 8.117	$[S]_0$ [mM]:	2.81
	δ_0 (H _d) [ppm] = 8.906		
	δ_0 (H _e) [ppm] = 4.416		



$[R]_0$ [M]	$[S]_0$ [M]	δ_S (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H _e) [ppm]
0.0022	0.0028	3.326	1.090	1.027
0.0011	0.0014	3.401	1.015	1.012
0.0005	0.0007	3.463	0.953	0.985
0.0003	0.0004	3.546	0.870	0.943
0.0001	0.0001	3.578	0.838	0.796



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 89932 \pm 17357$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_a) [\text{ppm}] = \text{n. d.}$$

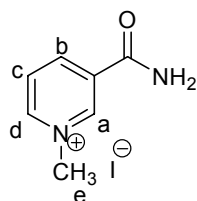
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_b) [\text{ppm}] = \text{n. d.}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_c) [\text{ppm}] = \text{n. d.}$$

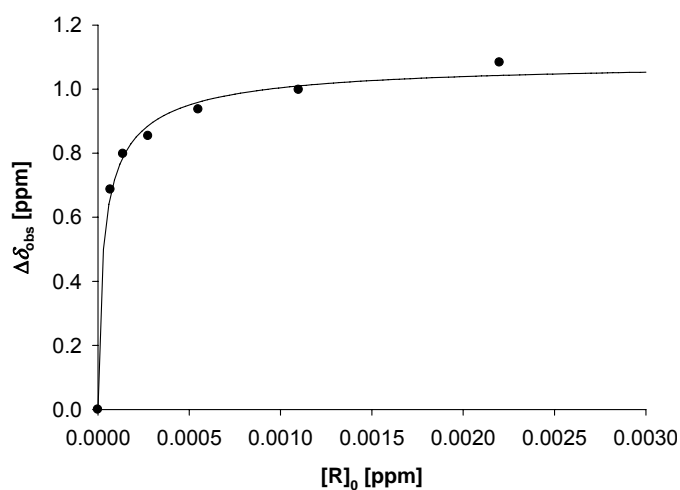
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_d) [\text{ppm}] = \text{n. d.}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_e) [\text{ppm}] = 1.34$$

Rezeptor:	13g	M_R [g/mol]:	706.53
Lösungsmittel:	D ₂ O	M_S [g/mol]:	264.07
T [°C]:	45	m_R [mg]:	4.66
Substrat:	NMNA (64)	m_S [mg]:	2.23
	δ_0 (H _a) [ppm] = 9.182	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H _b) [ppm] = 8.816	$[R]_0$ [mM]:	2.20
	δ_0 (H _c) [ppm] = 8.110	$[S]_0$ [mM]:	2.81
	δ_0 (H _d) [ppm] = 8.880		
	δ_0 (H _e) [ppm] = 4.404		



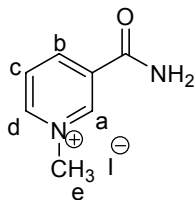
$[R]_0$ [M]	$[S]_0$ [M]	δ_S (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H _e) [ppm]
0.0022	0.0028	3.321	1.083	1.043
0.0011	0.0014	3.406	0.998	1.010
0.0005	0.0007	3.467	0.937	0.959
0.0003	0.0004	3.550	0.854	0.886
0.0001	0.0002	3.606	0.798	0.788
0.0001	0.0001	3.717	0.687	0.667



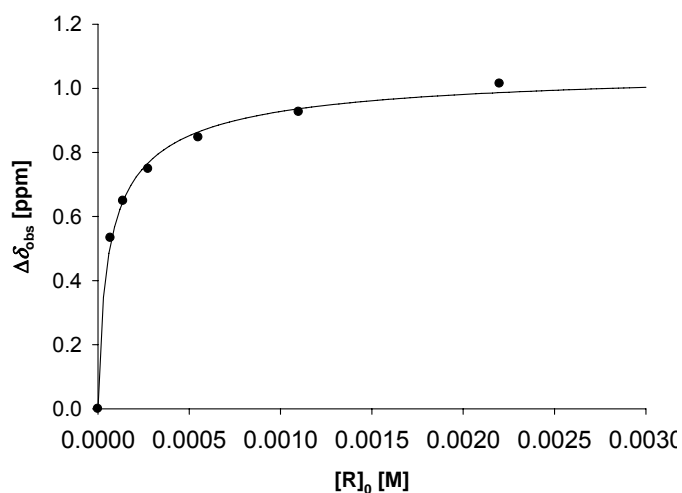
K_a [M ⁻¹]	=	34847 ± 6725
$\Delta\delta_{\text{max}}$ (H _a) [ppm]	=	2.01
$\Delta\delta_{\text{max}}$ (H _b) [ppm]	=	3.03 [*]
$\Delta\delta_{\text{max}}$ (H _c) [ppm]	=	2.43
$\Delta\delta_{\text{max}}$ (H _d) [ppm]	=	n. d. [*]
$\Delta\delta_{\text{max}}$ (H _e) [ppm]	=	1.39

^{*} Die Zuordnung der Signale kann aufgrund der beträchtlichen Linienbreiten nicht durch C₃H-COSY bestätigt werden. Die Zuordnung der Signale in D₂O erfolgte daher durch Vergleich mit der Zuordnung der Signale in CD₃OD.

Rezeptor:	13g	M_R [g/mol]:	706.53
Lösungsmittel:	D ₂ O	M_S [g/mol]:	264.07
T [°C]:	65	m_R [mg]:	4.66
Substrat:	NMNA (64)	m_S [mg]:	2.23
	δ_0 (H _a) [ppm] = 9.151	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H _b) [ppm] = 8.802	$[R]_0$ [mM]:	2.20
	δ_0 (H _c) [ppm] = 8.107	$[S]_0$ [mM]:	2.81
	δ_0 (H _d) [ppm] = 8.859		
	δ_0 (H _e) [ppm] = 4.395		



$[R]_0$ [M]	$[S]_0$ [M]	δ_S (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H _e) [ppm]
0.0022	0.0028	3.380	1.015	0.987
0.0011	0.0014	3.469	0.926	0.936
0.0005	0.0007	3.548	0.847	0.864
0.0003	0.0004	3.646	0.749	0.768
0.0001	0.0002	3.746	0.649	0.648
0.0001	0.0001	3.862	0.533	0.513



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 17043 \pm 4572$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_a) [\text{ppm}] = 1.90$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_b) [\text{ppm}] = 2.75^*$$

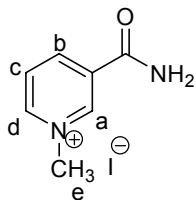
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.33$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_d) [\text{ppm}] = 1.95^*$$

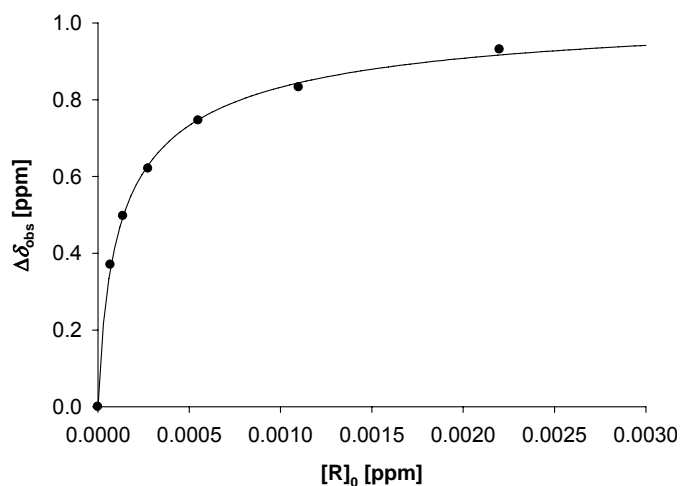
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_e) [\text{ppm}] = 1.36$$

* Die Zuordnung der Signale kann aufgrund der beträchtlichen Linienbreiten nicht durch C,H-COSY bestätigt werden. Die Zuordnung der Signale in D₂O erfolgte daher durch Vergleich mit der Zuordnung der Signale in CD₃OD.

Rezeptor:	13g	M_R [g/mol]:	706.53
Lösungsmittel:	D ₂ O	M_S [g/mol]:	264.07
T [°C]:	85	m_R [mg]:	4.66
Substrat:	NMNA (64)	m_S [mg]:	2.23
	δ_0 (H _a) [ppm] = 9.127	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H _b) [ppm] = 8.793	$[R]_0$ [mM]:	2.20
	δ_0 (H _c) [ppm] = 8.103	$[S]_0$ [mM]:	2.81
	δ_0 (H _d) [ppm] = 8.843		
	δ_0 (H _e) [ppm] = 4.390		



$[R]_0$ [M]	$[S]_0$ [M]	δ_S (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H _e) [ppm]
0.0022	0.0028	3.458	0.931	0.916
0.0011	0.0014	3.557	0.832	0.844
0.0005	0.0007	3.643	0.746	0.748
0.0003	0.0004	3.769	0.620	0.630
0.0001	0.0002	3.892	0.497	0.496
0.0001	0.0001	4.019	0.370	0.360



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 8184 \pm 1113$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_a) [\text{ppm}] = 1.84$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_b) [\text{ppm}] = 2.53^*$$

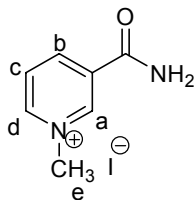
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.26$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_d) [\text{ppm}] = 1.89^*$$

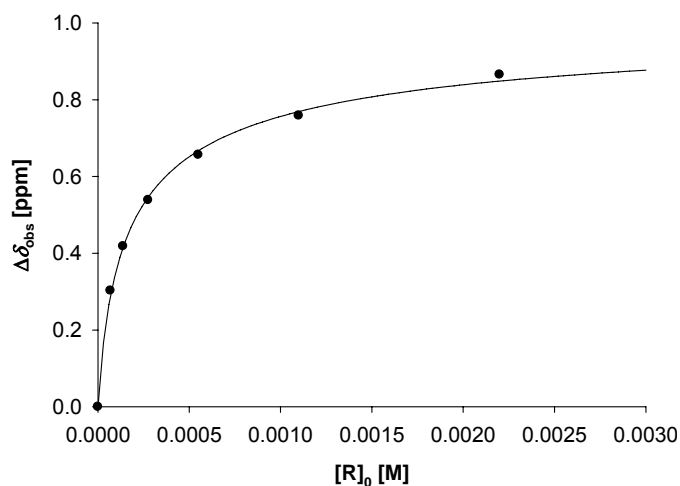
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_e) [\text{ppm}] = 1.34$$

* Die Zuordnung der Signale kann aufgrund der beträchtlichen Linienbreiten nicht durch C₃H-COSY bestätigt werden. Die Zuordnung der Signale in D₂O erfolgte daher durch Vergleich mit der Zuordnung der Signale in CD₃OD.

Rezeptor:	13g	M_R [g/mol]:	706.53
Lösungsmittel:	D ₂ O	M_S [g/mol]:	264.07
T [°C]:	95	m_R [mg]:	4.66
Substrat:	NMNA (64)	m_S [mg]:	2.23
	δ_0 (H _a) [ppm] = 9.116	V_0 [mL]:	3.00
	δ_0 (H _b) [ppm] = 8.770	$[R]_0$ [mM]:	2.20
	δ_0 (H _c) [ppm] = 8.104	$[S]_0$ [mM]:	2.81
	δ_0 (H _d) [ppm] = 8.834		
	δ_0 (H _e) [ppm] = 4.387		



$[R]_0$ [M]	$[S]_0$ [M]	δ_S (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H _e) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H _e) [ppm]
0.0022	0.0028	3.521	0.865	0.848
0.0011	0.0014	3.628	0.758	0.769
0.0005	0.0007	3.730	0.656	0.667
0.0003	0.0004	3.848	0.538	0.546
0.0001	0.0002	3.968	0.418	0.415
0.0001	0.0001	4.084	0.303	0.289



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 5994 \pm 1029$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_a) [\text{ppm}] = 1.75$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_b) [\text{ppm}] = 2.33^*$$

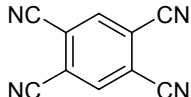
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_c) [\text{ppm}] = 2.14$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_d) [\text{ppm}] = 1.78^*$$

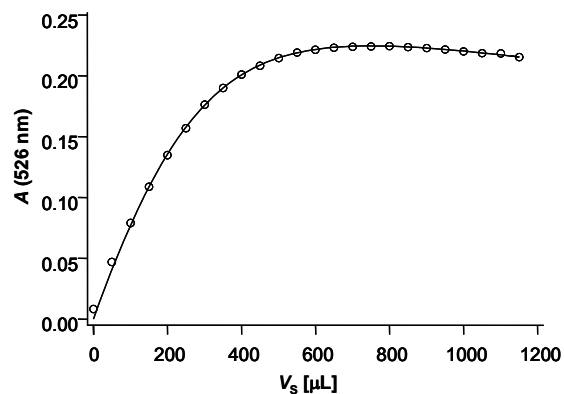
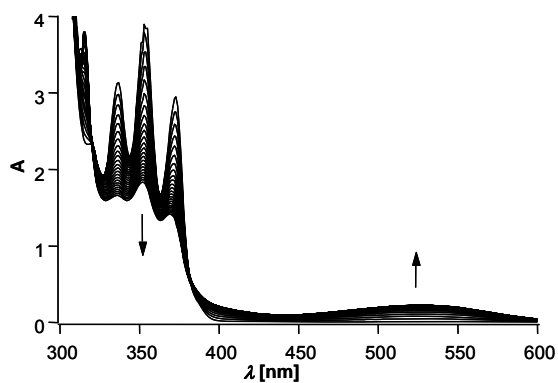
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_e) [\text{ppm}] = 1.28$$

* Die Zuordnung der Signale kann aufgrund der beträchtlichen Linienbreiten nicht durch C₃H-COSY bestätigt werden. Die Zuordnung der Signale in D₂O erfolgte daher durch Vergleich mit der Zuordnung der Signale in CD₃OD.

4.4.4 UV/Vis-Titration des Komplexes 41@13c

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	V_0 [mL]:	2.50
T [°C]:	25	$[R]_0$ [mM]:	0.30
Substrat:	TCNB (41)		
		M_S [g/mol]:	178.15
		$[S]_0$ [mM]:	1.08

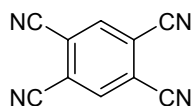
zugegebene Substratlösung V_S [μL]	A (526 nm)
0	0.00846
50	0.04706
100	0.07925
150	0.10891
200	0.13479
250	0.15728
300	0.17642
350	0.19003
400	0.20114
450	0.20826
500	0.21468
550	0.21929
600	0.22152
650	0.22317
700	0.22378
750	0.22431
800	0.22449
850	0.22368
900	0.22285
950	0.22172
1000	0.22008
1050	0.21879
1100	0.21836
1150	0.21528



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 12401 \pm 647$$

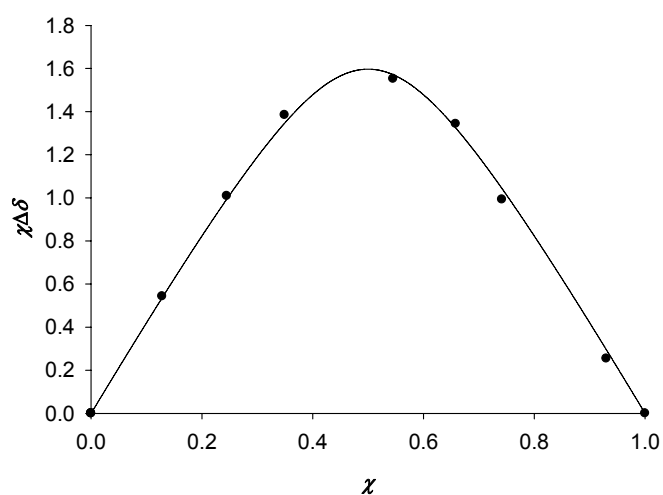
4.4.5 Job-Plot-Analyse des Komplexes 41@13c

Rezeptor:	13c	M_R [g/mol]:	538.65
Lösungsmittel:	CDCl_3	m_R [mg]:	6.36
T [°C]:	25	V_{R0} [mL]	6.00
Substrat:	TCNB (41)	$[R]_0$ [mM]:	1.97
		M_S [g/mol]:	178.15
		m_S [mg]:	2.09
		V_{S0} [mL]	6.00
		$[S]_0$ [mM]:	1.96



$$\delta_0 \text{ [ppm]} = 8.234$$

χ	δ_{obs}	$\Delta\delta_{\text{obs}}$	$\chi \Delta\delta_{\text{obs}}$
0.128	4.009	4.225	0.543
0.245	4.117	4.117	1.009
0.350	4.275	3.959	1.384
0.545	5.388	2.846	1.552
0.658	6.194	2.040	1.343
0.742	6.897	1.338	0.992
0.930	7.961	0.273	0.254



4.5 Kristallstrukturanalysen

4.5.1 Kristallstrukturanalyse der Anthracenklammer **13d**

Darstellung von Einkristallen der Anthracenklammer **13d**

10 mg (0.02 mmol) der Anthracenklammer **13d** werden in 10 mL Ethanol im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend erhitzt man die Suspension unter Rückfluss und fügt gerade soviel Chloroform hinzu, bis sich **13d** vollständig löst. Um Kristallisationskeime zu vermeiden filtriert man die Lösung ab und bewahrt das Filtrat in einem Rundkolben an einem vibrationsarmen Ort auf. Der Rundkolben wird mit einem dünnen Glasrohr mit Schliff verschlossen, sodass das Chloroform langsam verdampft. Nach 8-10 d werden hellgelbe Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Tabelle 4.1: Daten zur Strukturbestimmung von **13d**.

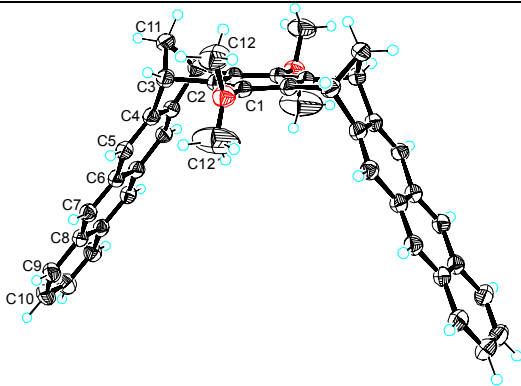
Identifikationscode: klaklkm Summenformel: C ₄₂ H ₃₀ O ₂ Formelmasse: 566.66 Da Kristallform: Tafeln Kristallfarbe: blass gelb Kristallgröße [mm]: 0.29-0.26-0.09		
Messung	Zelldaten	
Diffraktometer: Siemens SMART K1 Steuersoftware: Bruker AXS SMART v5.054 Messtemperatur [K]: 203(2) λ [Å]: 0.71073 Zwei Läufe in ω mit 720 Vollbildern, ψ [°]= 0, 270 Zwei Läufe in ω mit 436 Vollbildern, ψ [°]= 88, 180 θ (Messung) [°]: 2.55-28.41 Vollständigkeit [%]: 99.4 Indexbereiche: -13 \leq h \leq 13, -42 \leq k \leq 41, -12 \leq l \leq 12	Kristallsystem: orthorhombisch Raumgruppe: <i>Fmm</i> 2 Z: 4 <i>V</i> [Å ³]: 2982.7(11) Reflexe (Zelle): 4756 θ (Zelle) [°]: 2.54-28.27 Dichte [gcm ⁻³]: 1.262 F(000): 1192	<i>a</i> [Å]: 10.283(2) <i>b</i> [Å]: 31.933(7) <i>c</i> [Å]: 9.083(2) α [°]: 90 β [°]: 90 γ [°]: 90
Datenreduktion	Verfeinerung	
Datenreduktion: Bruker AXS SAINT v6.02A Absorptionskorrektur: Bruker AXS SADABS v2.03 μ [mm ⁻¹]: 0.076 Absorptionskorrektur: empirisch Details: R. H. Blessing, <i>Acta Cryst.</i> 1995 , <i>A51</i> , 33-38 <i>R</i> _{merge} vor/nach Korrektur: 0.0819/0.0215 Transmission max./min.: 1.0/0.93 Reflexe: 9711 Unabhängige Reflexe: 1994 <i>R</i> _{int} : 0.0204	Programm: Bruker AXS SHELXTL v5.10 Daten/Beschränkungen/Parameter: 1857/1/112 Güte der Anpassung auf <i>F</i> ² : 1.117 Gewichtung: <i>w</i> =1/[$\sigma^2(\text{Fo}^2)$ +(0.1016 <i>P</i>) ² +0.7343 <i>P</i>] mit <i>P</i> =(<i>Fo</i> ² +2 <i>Fc</i> ²)/3 <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (obs.): 0.0555/0.1356 <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten): 0.0584/0.1398 Flackparameter: 0.55(2) H. D. Flack, <i>Acta Cryst.</i> 1993 , <i>A39</i> , 876-881 <i>e</i> min/max [eÅ ⁻³]: -0.203/0.398	
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Methylgruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten <i>U</i> _{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Methyl-Kohlenstoffatome C(12) sind zusammen mit den reitenden Wasserstoffatomen über beide Seiten mit Besetzungsfaktoren von 0.5/0.5 fehlgeordnet.		

Tabelle 4.2: Fraktionale Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **13d**. $U(\text{eq})$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2273(2)	5000	591(2)	41(1)
C(1)	3605(2)	5000	585(2)	32(1)
C(2)	4323(1)	4631(1)	547(2)	33(1)
C(3)	3884(2)	4175(1)	427(2)	35(1)
C(4)	4301(1)	3958(1)	1841(2)	32(1)
C(5)	3620(1)	3770(1)	2924(2)	31(1)
C(6)	4304(1)	3564(1)	4108(2)	31(1)
C(7)	3641(1)	3357(1)	5231(2)	33(1)
C(8)	4308(1)	3149(1)	6364(2)	32(1)
C(9)	3641(2)	2933(1)	7517(2)	38(1)
C(10)	4317(2)	2735(1)	8600(2)	46(1)
C(11)	5000	4011(1)	-600(2)	41(1)
C(12)	1622(6)	5000	-751(7)	63(2)
C(12')	1700(7)	5000	1895(11)	111(4)

Tabelle 4.3: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **13d**.

O(1)-C(12')	1.323(9)	O(1)-C(1)-C(2)#1	122.06(9)
O(1)-C(1)	1.371(3)	O(1)-C(1)-C(2)	122.06(9)
O(1)-C(12)	1.390(6)	C(2)#1-C(1)-C(2)	115.82(18)
C(1)-C(2)#1	1.3895(17)	C(1)-C(2)-C(2)#2	122.05(9)
C(1)-C(2)	1.3895(17)	C(1)-C(2)-C(3)	130.74(13)
C(2)-C(2)#2	1.393(3)	C(2)#2-C(2)-C(3)	107.15(8)
C(2)-C(3)	1.5304(19)	C(4)-C(3)-C(2)	106.90(12)
C(3)-C(4)	1.521(2)	C(4)-C(3)-C(11)	98.25(13)
C(3)-C(11)	1.569(2)	C(2)-C(3)-C(11)	98.31(13)
C(4)-C(5)	1.349(2)	C(5)-C(4)-C(4)#2	121.29(9)
C(4)-C(4)#2	1.437(3)	C(5)-C(4)-C(3)	132.24(14)
C(5)-C(6)	1.443(2)	C(4)#2-C(4)-C(3)	106.39(9)
C(6)-C(7)	1.394(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.56(13)
C(6)-C(6)#2	1.432(3)	C(7)-C(6)-C(6)#2	119.25(8)
C(7)-C(8)	1.403(2)	C(7)-C(6)-C(5)	121.57(12)
C(8)-C(8)#2	1.423(3)	C(6)#2-C(6)-C(5)	119.15(8)
C(8)-C(9)	1.430(2)	C(6)-C(7)-C(8)	121.49(12)
C(9)-C(10)	1.360(3)	C(7)-C(8)-C(8)#2	119.25(8)
C(10)-C(10)#2	1.405(4)	C(7)-C(8)-C(9)	122.06(13)
C(11)-C(3)#2	1.569(2)	C(8)#2-C(8)-C(9)	118.68(9)
		C(10)-C(9)-C(8)	120.58(15)
C(12')-O(1)-C(1)	116.6(4)	C(9)-C(10)-C(10)#2	120.73(10)
C(12')-O(1)-C(12)	124.8(5)	C(3)#2-C(11)-C(3)	94.07(16)
C(1)-O(1)-C(12)	118.6(3)		

Zur Erzeugung äquivalenter Atome verwendete Symmetrie-Transformationen: #1=x,-y+1,z; #2=-x+1,y,z.

Tabelle 4.4: Anisotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **13d**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	40(1)	45(1)	37(1)	0	-7(1)	0
C(1)	40(1)	34(1)	24(1)	0	-2(1)	0
C(2)	43(1)	29(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(3)	44(1)	30(1)	31(1)	1(1)	-6(1)	-2(1)
C(4)	40(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
C(5)	34(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(6)	35(1)	26(1)	31(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(7)	34(1)	29(1)	35(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(8)	39(1)	24(1)	33(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(9)	43(1)	31(1)	41(1)	4(1)	3(1)	-2(1)
C(10)	58(1)	35(1)	45(1)	11(1)	5(1)	-3(1)
C(11)	61(1)	31(1)	30(1)	-3(1)	0	0
C(12)	54(3)	88(4)	48(3)	0	-21(3)	0
C(12')	47(4)	223(14)	63(4)	0	10(4)	0

Tabelle 4.5: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **13d**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	3008	4125	105	42
H(5)	2687	3773	2909	38
H(7)	2708	3355	5233	39
H(9)	2708	2928	7530	46
H(10)	3857	2592	9371	55
H(11A)	5000	4141	-1552	49
H(11B)	5000	3712	-701	49
H(12A)	2238	5000	-1545	95
H(12B)	1086	4755	-815	95
H(12D)	2352	5000	2651	166
H(12E)	1168	5245	1991	166

4.5.2 Kristallstrukturanalyse des Komplexes **41@13c**

Darstellung von Einkristallen des Komplexes **41@13c**

3.55 mg (0.07 mmol) der Klammer **13c** werden zusammen mit 1.2 mg (0.07 mmol) TCNB (**41**) in 3 mL Toluol in einem 10 ml Stickstoffkolben unter Argon suspendiert. Die Suspension wird auf 70 °C erhitzt und solange mit Chloroform versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach Verschließen des Kolbens mit einem Ölblasenzähler lässt man die Lösung im leichten Argon-Strom auf 40 °C abkühlen. Nach 8 d unter diesen Bedingungen werden für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Tabelle 4.6: Daten zur Strukturbestimmung des Komplexes **41@13c**.

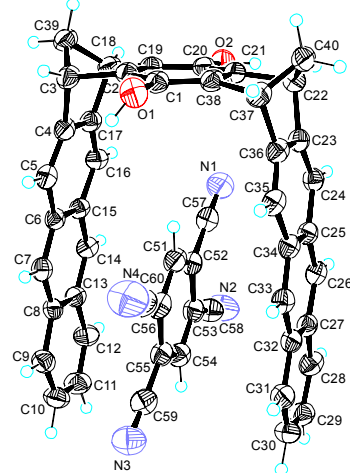
<div>Identifikationscode: kltnkm</div> <div>Summenformel: C₄₀H₂₆O₂·C₁₀H₂N₄</div> <div>Formelmasse: 716.76 Da</div> <div>Kristallform: Tafeln</div> <div>Kristallfarbe: braun</div> <div>Kristallgröße [mm]: 0.32-0.24-0.07</div>		
Messung	Zelldaten	
<div>Diffraktometer: Siemens SMART K1</div> <div>Steuersoftware: Bruker AXS SMART v5.054</div> <div>Messtemperatur [K]: 203(2)</div> <div>λ [Å]: 0.71073</div> <div>Zwei Läufe in ω mit 720 Vollbildern, ψ [°]= 0, 270</div> <div>Zwei Läufe in ω mit 436 Vollbildern, ψ [°]= 88, 180</div> <div>θ (Messung) [°]: 2.11-28.37</div> <div>Vollständigkeit [%]: 89.4</div> <div>Indexbereiche: -13<=h<=13, -16<=k<=15, -18<=l<=11</div>	<div>Kristallsystem: triklin</div> <div>Raumgruppe: <i>P</i> $\bar{1}$</div> <div>Z: 2</div> <div><i>V</i> [Å³]: 1733.3(9)</div> <div>Reflexe (Zelle): 5444</div> <div>θ (Zelle) [°]: 2.066-28.236</div> <div>Dichte [gcm⁻³]: 1.373</div> <div>F(000): 744</div>	<div><i>a</i> [Å]: 10.099(3)</div> <div><i>b</i> [Å]: 12.682(4)</div> <div><i>c</i> [Å]: 14.204(5)</div> <div>α [°]: 84.596(7)</div> <div>β [°]: 73.483(7)</div> <div>γ [°]: 85.246(8)</div>
Datenreduktion	Verfeinerung	
<div>Datenreduktion: Bruker AXS SAINT v6.02A</div> <div>Absorptionskorrektur: Bruker AXS SADABS v2.03</div> <div>μ [mm⁻¹]: 0.085</div> <div>Absorptionskorrektur: empirisch</div> <div>Details: R. H. Blessing, <i>Acta Cryst.</i> 1995, <i>A51</i>, 33-38</div> <div><i>R</i>_{merge} vor/nach Korrektur: 0.1072/0.0362</div> <div>Transmission max./min.: 1.0/0.74</div> <div>Reflexe: 10903</div> <div>Unabhängige Reflexe: 7752</div> <div><i>R</i>_{int}: 0.0239</div>	<div>Programm: Bruker AXS SHELXTL v5.10</div> <div>Daten/Beschränkungen/Parameter: 5225/0/505</div> <div>Güte der Anpassung auf <i>F</i>²: 0.987</div> <div>Gewichtung: <i>w</i>=1/[σ²(<i>F</i>_o²)+(0.0992<i>P</i>)²] mit <i>P</i>=(<i>F</i>_o²+2<i>F</i>_c²)/3</div> <div><i>R</i>₁/<i>wR</i>₂ (obs.): 0.0587/0.1422</div> <div><i>R</i>₁/<i>wR</i>₂ (alle Daten): 0.0830/0.1606</div> <div><i>e</i> min/max [eÅ⁻³]: -0.327/0.445</div>	
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Hydroxygruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten <i>U</i> _{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.		

Tabelle 4.7: Fraktionale Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **41@13c**. $U(\text{eq})$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1294(2)	11166(1)	3662(1)	35(1)
O(1)	727(1)	10954(1)	4656(1)	47(1)
C(2)	539(2)	11197(1)	2982(1)	35(1)
O(2)	3154(1)	11607(1)	613(1)	44(1)
C(3)	-938(2)	10919(1)	3086(1)	40(1)
C(4)	-744(2)	9827(1)	2688(1)	35(1)
C(5)	-961(2)	8847(1)	3137(1)	34(1)
C(6)	-507(2)	7939(1)	2569(1)	31(1)
C(7)	-581(2)	6920(1)	3014(1)	34(1)
C(8)	-55(2)	6032(1)	2478(1)	33(1)
C(9)	-27(2)	4990(1)	2939(1)	41(1)
C(10)	548(2)	4151(1)	2403(2)	47(1)
C(11)	1091(2)	4294(1)	1373(2)	49(1)
C(12)	1069(2)	5269(1)	901(1)	42(1)
C(13)	518(2)	6181(1)	1436(1)	33(1)
C(14)	574(2)	7208(1)	983(1)	33(1)
C(15)	112(2)	8098(1)	1525(1)	31(1)
C(16)	310(2)	9155(1)	1082(1)	34(1)
C(17)	-88(2)	9984(1)	1652(1)	34(1)
C(18)	119(2)	11169(1)	1443(1)	38(1)
C(19)	1184(2)	11352(1)	1977(1)	34(1)
C(20)	2580(2)	11499(1)	1612(1)	34(1)
C(21)	3318(2)	11527(1)	2297(1)	35(1)
C(22)	4864(2)	11560(1)	2169(1)	39(1)
C(23)	5282(2)	10415(1)	2441(1)	34(1)
C(24)	5978(2)	9630(1)	1887(1)	33(1)
C(25)	6068(2)	8584(1)	2343(1)	31(1)
C(26)	6634(2)	7724(1)	1785(1)	34(1)
C(27)	6635(2)	6690(1)	2210(1)	33(1)
C(28)	7100(2)	5799(1)	1637(1)	42(1)
C(29)	7068(2)	4796(1)	2073(2)	48(1)
C(30)	6601(2)	4623(1)	3101(2)	49(1)
C(31)	6143(2)	5454(1)	3679(1)	43(1)
C(32)	6117(2)	6512(1)	3254(1)	35(1)
C(33)	5569(2)	7374(1)	3818(1)	35(1)
C(34)	5487(2)	8397(1)	3388(1)	32(1)
C(35)	4764(2)	9269(1)	3950(1)	36(1)
C(36)	4646(2)	10229(1)	3479(1)	35(1)
C(37)	3831(2)	11268(1)	3813(1)	39(1)
C(38)	2682(2)	11352(1)	3302(1)	35(1)
C(39)	-1208(2)	11601(1)	2191(2)	45(1)
C(40)	4808(2)	12058(1)	3134(2)	46(1)
N(1)	3841(2)	8992(1)	439(1)	59(1)
N(2)	4767(2)	6215(1)	-413(1)	65(1)
N(3)	2500(2)	4114(2)	4423(1)	61(1)
N(4)	1633(3)	7092(2)	5245(2)	82(1)
C(51)	2829(2)	7585(1)	2737(1)	41(1)
C(52)	3395(2)	7427(1)	1752(1)	38(1)
C(53)	3760(2)	6388(1)	1448(1)	38(1)
C(54)	3558(2)	5529(1)	2132(1)	39(1)
C(55)	2978(2)	5690(1)	3123(1)	38(1)
C(56)	2626(2)	6728(1)	3421(1)	40(1)
C(57)	3627(2)	8304(2)	1031(2)	44(1)
C(58)	4334(2)	6265(1)	414(2)	47(1)
C(59)	2721(2)	4806(2)	3840(1)	44(1)
C(60)	2062(2)	6913(2)	4442(2)	53(1)

Tabelle 4.8: Bindungslängen [Å] von **41@13c**.

C(1)-O(1)	1.374(2)	C(23)-C(24)	1.351(2)
C(1)-C(38)	1.381(2)	C(23)-C(36)	1.436(2)
C(1)-C(2)	1.386(2)	C(24)-C(25)	1.427(2)
C(2)-C(19)	1.393(2)	C(25)-C(26)	1.395(2)
C(2)-C(3)	1.524(2)	C(25)-C(34)	1.438(2)
O(2)-C(20)	1.370(2)	C(26)-C(27)	1.391(2)
C(3)-C(4)	1.522(2)	C(27)-C(28)	1.424(2)
C(3)-C(39)	1.546(3)	C(27)-C(32)	1.428(2)
C(4)-C(5)	1.347(2)	C(28)-C(29)	1.360(3)
C(4)-C(17)	1.434(2)	C(29)-C(30)	1.403(3)
C(5)-C(6)	1.437(2)	C(30)-C(31)	1.365(3)
C(6)-C(7)	1.382(2)	C(31)-C(32)	1.420(2)
C(6)-C(15)	1.438(2)	C(32)-C(33)	1.398(2)
C(7)-C(8)	1.401(2)	C(33)-C(34)	1.387(2)
C(8)-C(9)	1.420(2)	C(34)-C(35)	1.446(2)
C(8)-C(13)	1.428(2)	C(35)-C(36)	1.346(2)
C(9)-C(10)	1.360(2)	C(36)-C(37)	1.534(2)
C(10)-C(11)	1.409(3)	C(37)-C(38)	1.527(2)
C(11)-C(12)	1.351(2)	C(37)-C(40)	1.533(3)
C(12)-C(13)	1.430(2)	N(1)-C(57)	1.142(3)
C(13)-C(14)	1.395(2)	N(2)-C(58)	1.136(2)
C(14)-C(15)	1.399(2)	N(3)-C(59)	1.139(2)
C(15)-C(16)	1.431(2)	N(4)-C(60)	1.137(3)
C(16)-C(17)	1.352(2)	C(51)-C(56)	1.376(3)
C(17)-C(18)	1.524(2)	C(51)-C(52)	1.380(3)
C(18)-C(19)	1.524(2)	C(52)-C(53)	1.412(2)
C(18)-C(39)	1.550(2)	C(52)-C(57)	1.426(3)
C(19)-C(20)	1.379(2)	C(53)-C(54)	1.377(3)
C(20)-C(21)	1.388(2)	C(53)-C(58)	1.436(3)
C(21)-C(38)	1.394(2)	C(54)-C(55)	1.390(2)
C(21)-C(22)	1.523(2)	C(55)-C(56)	1.407(2)
C(22)-C(23)	1.523(2)	C(55)-C(59)	1.430(3)
C(22)-C(40)	1.547(2)	C(56)-C(60)	1.434(3)

Tabelle 4.9: Bindungswinkel [°] von **41@13c**.

O(1)-C(1)-C(38)	119.72(14)	C(24)-C(23)-C(22)	131.91(16)
O(1)-C(1)-C(2)	123.14(15)	C(36)-C(23)-C(22)	106.11(13)
C(38)-C(1)-C(2)	117.14(16)	C(23)-C(24)-C(25)	119.11(15)
C(1)-C(2)-C(19)	120.76(15)	C(26)-C(25)-C(24)	121.20(15)
C(1)-C(2)-C(3)	131.81(17)	C(26)-C(25)-C(34)	119.05(15)
C(19)-C(2)-C(3)	106.73(14)	C(24)-C(25)-C(34)	119.63(13)
C(4)-C(3)-C(2)	103.09(12)	C(27)-C(26)-C(25)	121.85(15)
C(4)-C(3)-C(39)	99.63(13)	C(26)-C(27)-C(28)	122.28(16)
C(2)-C(3)-C(39)	99.75(14)	C(26)-C(27)-C(32)	118.98(14)
C(5)-C(4)-C(17)	121.40(14)	C(28)-C(27)-C(32)	118.72(15)
C(5)-C(4)-C(3)	132.18(16)	C(29)-C(28)-C(27)	120.92(17)
C(17)-C(4)-C(3)	106.12(14)	C(28)-C(29)-C(30)	120.36(17)
C(4)-C(5)-C(6)	119.37(15)	C(31)-C(30)-C(29)	120.69(17)
C(7)-C(6)-C(5)	121.31(15)	C(30)-C(31)-C(32)	120.88(18)
C(7)-C(6)-C(15)	119.43(13)	C(33)-C(32)-C(31)	122.35(16)
C(5)-C(6)-C(15)	119.15(14)	C(33)-C(32)-C(27)	119.26(14)
C(6)-C(7)-C(8)	121.84(15)	C(31)-C(32)-C(27)	118.36(15)
C(7)-C(8)-C(9)	122.21(16)	C(34)-C(33)-C(32)	121.76(15)
C(7)-C(8)-C(13)	119.00(14)	C(33)-C(34)-C(25)	118.90(14)
C(9)-C(8)-C(13)	118.75(14)	C(33)-C(34)-C(35)	122.00(15)
C(10)-C(9)-C(8)	120.79(17)	C(25)-C(34)-C(35)	119.00(14)
C(9)-C(10)-C(11)	120.51(17)	C(36)-C(35)-C(34)	119.14(15)
C(12)-C(11)-C(10)	120.68(16)	C(35)-C(36)-C(23)	121.27(14)
C(11)-C(12)-C(13)	120.93(17)	C(35)-C(36)-C(37)	132.70(16)
C(14)-C(13)-C(8)	119.20(13)	C(23)-C(36)-C(37)	105.90(14)
C(14)-C(13)-C(12)	122.45(16)	C(38)-C(37)-C(40)	99.55(14)
C(8)-C(13)-C(12)	118.29(15)	C(38)-C(37)-C(36)	103.44(12)
C(13)-C(14)-C(15)	121.72(15)	C(40)-C(37)-C(36)	99.13(14)
C(14)-C(15)-C(16)	121.92(15)	C(1)-C(38)-C(21)	121.87(14)
C(14)-C(15)-C(6)	118.69(14)	C(1)-C(38)-C(37)	130.97(16)
C(16)-C(15)-C(6)	119.30(13)	C(21)-C(38)-C(37)	106.64(14)
C(17)-C(16)-C(15)	119.39(15)	C(3)-C(39)-C(18)	94.71(12)
C(16)-C(17)-C(4)	121.31(15)	C(37)-C(40)-C(22)	95.50(13)
C(16)-C(17)-C(18)	132.45(16)	C(56)-C(51)-C(52)	119.72(16)
C(4)-C(17)-C(18)	106.02(13)	C(51)-C(52)-C(53)	120.06(16)
C(19)-C(18)-C(17)	103.49(12)	C(51)-C(52)-C(57)	120.68(15)
C(19)-C(18)-C(39)	99.43(13)	C(53)-C(52)-C(57)	119.26(16)
C(17)-C(18)-C(39)	99.29(14)	C(54)-C(53)-C(52)	120.30(16)
C(20)-C(19)-C(2)	122.25(14)	C(54)-C(53)-C(58)	121.81(15)
C(20)-C(19)-C(18)	130.22(16)	C(52)-C(53)-C(58)	117.89(16)
C(2)-C(19)-C(18)	106.98(15)	C(53)-C(54)-C(55)	119.56(15)
O(2)-C(20)-C(19)	119.05(14)	C(54)-C(55)-C(56)	119.79(16)
O(2)-C(20)-C(21)	124.11(15)	C(54)-C(55)-C(59)	120.39(15)
C(19)-C(20)-C(21)	116.84(16)	C(56)-C(55)-C(59)	119.82(16)
C(20)-C(21)-C(38)	120.99(15)	C(51)-C(56)-C(55)	120.56(16)
C(20)-C(21)-C(22)	131.22(16)	C(51)-C(56)-C(60)	118.74(16)
C(38)-C(21)-C(22)	107.12(14)	C(55)-C(56)-C(60)	120.70(17)
C(23)-C(22)-C(21)	102.87(13)	N(1)-C(57)-C(52)	178.2(2)
C(23)-C(22)-C(40)	99.47(13)	N(2)-C(58)-C(53)	176.79(19)
C(21)-C(22)-C(40)	99.24(13)	N(3)-C(59)-C(55)	178.8(2)
C(24)-C(23)-C(36)	121.70(15)	N(4)-C(60)-C(56)	177.7(2)

Tabelle 4.10: Anisotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **41@13c**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	38(1)	31(1)	38(1)	-12(1)	-12(1)	2(1)
O(1)	49(1)	53(1)	39(1)	-13(1)	-8(1)	-7(1)
C(2)	34(1)	29(1)	44(1)	-12(1)	-12(1)	2(1)
O(2)	45(1)	48(1)	39(1)	7(1)	-13(1)	-6(1)
C(3)	34(1)	38(1)	51(1)	-17(1)	-13(1)	3(1)
C(4)	31(1)	35(1)	43(1)	-12(1)	-14(1)	1(1)
C(5)	30(1)	41(1)	34(1)	-11(1)	-9(1)	0(1)
C(6)	29(1)	33(1)	34(1)	-6(1)	-12(1)	-1(1)
C(7)	32(1)	39(1)	33(1)	-3(1)	-11(1)	-4(1)
C(8)	30(1)	33(1)	39(1)	-2(1)	-13(1)	-6(1)
C(9)	41(1)	38(1)	45(1)	2(1)	-17(1)	-7(1)
C(10)	54(1)	30(1)	60(1)	2(1)	-24(1)	-6(1)
C(11)	58(1)	33(1)	58(1)	-12(1)	-17(1)	3(1)
C(12)	50(1)	34(1)	43(1)	-10(1)	-13(1)	2(1)
C(13)	34(1)	31(1)	38(1)	-6(1)	-14(1)	-1(1)
C(14)	36(1)	35(1)	30(1)	-5(1)	-12(1)	0(1)
C(15)	31(1)	31(1)	34(1)	-5(1)	-15(1)	1(1)
C(16)	38(1)	33(1)	33(1)	-3(1)	-16(1)	0(1)
C(17)	34(1)	32(1)	41(1)	-5(1)	-17(1)	1(1)
C(18)	41(1)	30(1)	47(1)	-4(1)	-22(1)	3(1)
C(19)	38(1)	25(1)	44(1)	-6(1)	-18(1)	1(1)
C(20)	38(1)	27(1)	38(1)	0(1)	-14(1)	0(1)
C(21)	34(1)	27(1)	45(1)	-3(1)	-14(1)	-1(1)
C(22)	37(1)	34(1)	48(1)	-3(1)	-14(1)	-3(1)
C(23)	32(1)	34(1)	40(1)	-4(1)	-16(1)	-2(1)
C(24)	31(1)	37(1)	33(1)	-1(1)	-11(1)	-4(1)
C(25)	29(1)	36(1)	32(1)	-3(1)	-13(1)	-2(1)
C(26)	31(1)	41(1)	30(1)	-5(1)	-9(1)	0(1)
C(27)	30(1)	36(1)	38(1)	-5(1)	-14(1)	-1(1)
C(28)	41(1)	43(1)	44(1)	-10(1)	-15(1)	5(1)
C(29)	50(1)	37(1)	62(1)	-10(1)	-24(1)	3(1)
C(30)	49(1)	33(1)	68(1)	3(1)	-25(1)	-4(1)
C(31)	40(1)	44(1)	48(1)	4(1)	-17(1)	-5(1)
C(32)	31(1)	37(1)	39(1)	0(1)	-14(1)	-3(1)
C(33)	35(1)	42(1)	31(1)	-1(1)	-12(1)	-3(1)
C(34)	31(1)	39(1)	31(1)	-6(1)	-13(1)	-1(1)
C(35)	36(1)	45(1)	30(1)	-8(1)	-14(1)	2(1)
C(36)	34(1)	40(1)	38(1)	-11(1)	-17(1)	2(1)
C(37)	39(1)	40(1)	44(1)	-14(1)	-18(1)	3(1)
C(38)	37(1)	31(1)	42(1)	-9(1)	-17(1)	2(1)
C(39)	38(1)	36(1)	70(1)	-13(1)	-26(1)	5(1)
C(40)	38(1)	39(1)	66(1)	-15(1)	-22(1)	0(1)
N(1)	55(1)	53(1)	63(1)	7(1)	-11(1)	-4(1)
N(2)	93(2)	51(1)	43(1)	-5(1)	-8(1)	-1(1)
N(3)	76(1)	58(1)	47(1)	2(1)	-18(1)	-1(1)
N(4)	101(2)	76(1)	56(1)	-25(1)	5(1)	3(1)
C(51)	35(1)	41(1)	51(1)	-11(1)	-14(1)	3(1)
C(52)	31(1)	40(1)	45(1)	-1(1)	-14(1)	-3(1)
C(53)	34(1)	43(1)	39(1)	-5(1)	-13(1)	-2(1)
C(54)	39(1)	41(1)	41(1)	-7(1)	-16(1)	0(1)
C(55)	34(1)	43(1)	41(1)	-4(1)	-15(1)	0(1)
C(56)	33(1)	47(1)	41(1)	-9(1)	-12(1)	3(1)
C(57)	35(1)	45(1)	50(1)	-4(1)	-11(1)	-1(1)
C(58)	57(1)	40(1)	45(1)	-4(1)	-14(1)	-2(1)
C(59)	47(1)	46(1)	38(1)	-3(1)	-14(1)	2(1)
C(60)	55(1)	49(1)	49(1)	-12(1)	-7(1)	6(1)

Tabelle 4.11: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **41@13c**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	332	10371	4754	70
H(2)	4014	11691	489	67
H(3)	-1598	11003	3714	48
H(5)	-1401	8764	3831	41
H(7)	-990	6825	3712	40
H(9)	-422	4878	3638	49
H(10)	587	3455	2729	56
H(11)	1492	3696	1001	59
H(12)	1408	5344	196	50
H(14)	918	7300	279	40
H(16)	709	9270	384	40
H(18)	292	11448	770	45
H(22)	5411	11893	1565	47
H(24)	6403	9769	1195	40
H(26)	7032	7848	1088	40
H(28)	7439	5904	934	50
H(29)	7366	4204	1675	57
H(30)	6600	3913	3404	59
H(31)	5845	5326	4382	52
H(33)	5247	7257	4521	42
H(35)	4369	9161	4649	43
H(37)	3563	11363	4506	47
H(39A)	-1208	12348	2252	54
H(39B)	-2042	11438	2053	54
H(40A)	4411	12772	3155	55
H(40B)	5695	12029	3263	55
H(51)	2575	8290	2945	50
H(54)	3824	4825	1923	47

4.5.3 Kristallstrukturanalyse von **68b**

Darstellung von Einkristallen von **68b**

50 mg (0.14 mmol) **68b** werden in 25 mL Ethanol im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend erhitzt man die Suspension unter Rückfluss und fügt gerade soviel Chloroform hinzu, bis sich **68b** vollständig löst. Um Kristallisationskeime zu vermeiden filtriert man die Lösung ab und bewahrt das Filtrat in einem Rundkolben an einem vibrationsarmen Ort auf. Der Rundkolben wird mit einem dünnen Glasrohr mit Schliff verschlossen, sodass das Chloroform langsam verdampft. Nach 7 d werden farblose Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Tabelle 4.12: Daten zur Strukturbestimmung von **68b**.

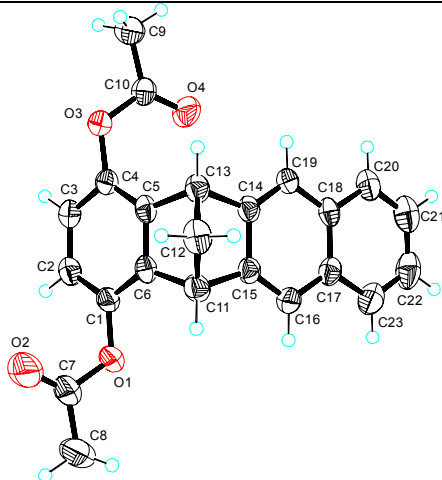
Identifikationscode: oacklnm Summenformel: C ₂₃ H ₁₈ O ₄ Formelmasse: 358.37 Da Kristallform: Tafeln Kristallfarbe: farblos Kristallgröße [mm]: 0.16·0.09·0.06		
Messung	Zelldaten	
Diffraktometer: Siemens SMART K1 Steuersoftware: Bruker AXS SMART v5.054 Messtemperatur [K]: 223(2) λ [Å]: 0.71073 Zwei Läufe in ω mit 720 Vollbildern, ψ [°]= 0, 270 Zwei Läufe in ω mit 436 Vollbildern, ψ [°]= 88, 180 θ (Messung) [°]: 2.41-28.63 Vollständigkeit [%]: 96.0 Indexbereiche: -11<= h <=11, -35<= k <=22, -10<= l <=9	Kristallsystem: monoklin Raumgruppe: $P2_1/c$ Z: 4 V [Å ³]: 1870(4) Reflexe (Zelle): 500 θ (Zelle) [°]: 4.782-48.370 Dichte [gcm ⁻³]: 1.273 F(000): 752	a [Å]: 8.471(10) b [Å]: 26.90(3) c [Å]: 8.217(9) α [°]: 90 β [°]: 93.28(2) γ [°]: 90
Datenreduktion	Verfeinerung	
Datenreduktion: Bruker AXS SAINT v6.02A Absorptionskorrektur: Bruker AXS SADABS v2.03 μ [mm ⁻¹]: 0.087 Absorptionskorrektur: empirisch Details: R. H. Blessing, <i>Acta Cryst.</i> 1995 , <i>A51</i> , 33-38 R_{merge} vor/nach Korrektur: 0.1072/0.0362 Transmission max./min.: 1.0/0.82 Reflexe: 1205 Unabhängige Reflexe: 4610 R_{int} : 0.0690	Programm: Bruker AXS SHELXTL v5.10 Daten/Beschränkungen/Parameter: 1921/0/245 Güte der Anpassung auf F^2 : 0.962 Gewichtung: $w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0.0748P)^2]$ mit $P=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$ R_1/wR_2 (obs.): 0.0571/0.1344 R_1/wR_2 (alle Daten): 0.1746/0.1728 e min/max [eÅ ⁻³]: -0.240/0.213	
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Methylgruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.		

Tabelle 4.13: Fraktionale Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **68b**. $U(\text{eq})$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5072(2)	4603(1)	2944(2)	47(1)
O(2)	3338(3)	4764(1)	847(3)	103(1)
O(3)	5684(2)	2595(1)	1156(2)	44(1)
O(4)	7637(2)	2412(1)	3027(3)	58(1)
C(1)	5221(3)	4101(1)	2464(3)	38(1)
C(2)	3970(3)	3767(1)	2568(3)	43(1)
C(3)	4179(3)	3270(1)	2172(3)	41(1)
C(4)	5623(3)	3095(1)	1669(3)	38(1)
C(5)	6867(3)	3427(1)	1566(3)	36(1)
C(6)	6654(3)	3932(1)	1964(3)	36(1)
C(7)	4069(4)	4903(1)	2052(4)	60(1)
C(8)	4008(4)	5416(1)	2787(4)	76(1)
C(9)	6698(3)	1770(1)	1159(4)	52(1)
C(10)	6773(3)	2280(1)	1909(3)	40(1)
C(11)	8248(3)	4193(1)	1825(3)	43(1)
C(12)	8881(3)	3886(1)	405(3)	49(1)
C(13)	8614(3)	3370(1)	1207(3)	40(1)
C(14)	9517(3)	3460(1)	2831(3)	36(1)
C(15)	9307(3)	3978(1)	3212(3)	35(1)
C(16)	9967(3)	4176(1)	4606(3)	43(1)
C(17)	10902(3)	3867(1)	5709(3)	41(1)
C(18)	11098(3)	3351(1)	5325(3)	40(1)
C(19)	10373(3)	3152(1)	3860(3)	39(1)
C(20)	12007(3)	3045(1)	6427(4)	51(1)
C(21)	12726(3)	3240(1)	7808(4)	63(1)
C(22)	12552(3)	3745(1)	8176(4)	62(1)
C(23)	11655(3)	4051(1)	7151(4)	55(1)

Tabelle 4.14: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **68b**.

O(1)-C(7)	1.355(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.8(2)
O(1)-C(1)	1.416(3)	C(5)-C(4)-O(3)	123.7(2)
O(2)-C(7)	1.197(4)	C(3)-C(4)-O(3)	117.2(2)
O(3)-C(10)	1.374(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.9(2)
O(3)-C(4)	1.411(3)	C(4)-C(5)-C(13)	133.7(2)
O(4)-C(10)	1.195(3)	C(6)-C(5)-C(13)	106.3(2)
C(1)-C(6)	1.380(4)	C(1)-C(6)-C(5)	120.9(2)
C(1)-C(2)	1.395(3)	C(1)-C(6)-C(11)	131.7(2)
C(2)-C(3)	1.392(4)	C(5)-C(6)-C(11)	107.4(2)
C(3)-C(4)	1.395(4)	O(2)-C(7)-O(1)	122.7(3)
C(4)-C(5)	1.389(3)	O(2)-C(7)-C(8)	126.1(3)
C(5)-C(6)	1.410(4)	O(1)-C(7)-C(8)	111.2(3)
C(5)-C(13)	1.533(3)	O(4)-C(10)-O(3)	121.9(2)
C(6)-C(11)	1.533(4)	O(4)-C(10)-C(9)	126.6(2)
C(7)-C(8)	1.509(4)	O(3)-C(10)-C(9)	111.6(2)
C(9)-C(10)	1.503(4)	C(15)-C(11)-C(6)	104.7(2)
C(11)-C(15)	1.524(4)	C(15)-C(11)-C(12)	98.4(2)
C(11)-C(12)	1.550(4)	C(6)-C(11)-C(12)	99.0(2)
C(12)-C(13)	1.560(4)	C(11)-C(12)-C(13)	95.3(2)
C(13)-C(14)	1.519(4)	C(14)-C(13)-C(5)	104.9(2)
C(14)-C(19)	1.362(3)	C(14)-C(13)-C(12)	98.6(2)
C(14)-C(15)	1.440(4)	C(5)-C(13)-C(12)	99.0(2)
C(15)-C(16)	1.355(4)	C(19)-C(14)-C(15)	121.4(2)
C(16)-C(17)	1.435(4)	C(19)-C(14)-C(13)	132.1(2)
C(17)-C(23)	1.404(4)	C(15)-C(14)-C(13)	106.5(2)
C(17)-C(18)	1.434(4)	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(2)
C(18)-C(20)	1.419(4)	C(16)-C(15)-C(11)	132.8(2)
C(18)-C(19)	1.424(4)	C(14)-C(15)-C(11)	106.3(2)
C(20)-C(21)	1.362(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.4(2)
C(21)-C(22)	1.402(4)	C(23)-C(17)-C(18)	118.3(3)
C(22)-C(23)	1.375(4)	C(23)-C(17)-C(16)	122.4(3)
		C(18)-C(17)-C(16)	119.3(2)
		C(20)-C(18)-C(19)	120.9(3)
C(7)-O(1)-C(1)	118.7(2)	C(20)-C(18)-C(17)	119.2(3)
C(10)-O(3)-C(4)	119.3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(2)
C(6)-C(1)-C(2)	119.4(2)	C(14)-C(19)-C(18)	119.0(2)
C(6)-C(1)-O(1)	119.4(2)	C(21)-C(20)-C(18)	120.5(3)
C(2)-C(1)-O(1)	121.1(2)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.8(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(2)	C(22)-C(23)-C(17)	121.0(3)

Tabelle 4.15: Anisotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **68b**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	47(1)	42(1)	51(1)	0(1)	-10(1)	11(1)
O(2)	138(2)	74(2)	89(2)	-5(2)	-63(2)	33(2)
O(3)	38(1)	43(1)	48(1)	-9(1)	-7(1)	4(1)
O(4)	71(1)	53(1)	48(1)	1(1)	-23(1)	-1(1)
C(1)	39(1)	38(2)	37(2)	-1(1)	-6(1)	8(1)
C(2)	31(1)	52(2)	46(2)	1(1)	-1(1)	4(1)
C(3)	32(1)	48(2)	44(2)	0(1)	-4(1)	-2(1)
C(4)	38(1)	41(2)	33(2)	-2(1)	-6(1)	3(1)
C(5)	30(1)	48(2)	30(2)	2(1)	-4(1)	4(1)
C(6)	33(1)	43(2)	31(2)	6(1)	-4(1)	3(1)
C(7)	61(2)	54(2)	63(2)	3(2)	-18(2)	16(2)
C(8)	87(2)	54(2)	86(3)	-1(2)	-9(2)	24(2)
C(9)	56(2)	48(2)	52(2)	-2(1)	4(2)	4(1)
C(10)	40(1)	46(2)	34(2)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(11)	38(1)	38(1)	53(2)	9(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	44(2)	65(2)	37(2)	9(2)	4(1)	0(1)
C(13)	33(1)	50(2)	37(2)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(14)	26(1)	45(2)	35(2)	-4(1)	2(1)	3(1)
C(15)	27(1)	38(1)	40(2)	4(1)	2(1)	-3(1)
C(16)	34(1)	40(2)	56(2)	-5(1)	3(1)	-3(1)
C(17)	30(1)	53(2)	39(2)	-6(1)	3(1)	-5(1)
C(18)	24(1)	52(2)	43(2)	3(1)	4(1)	1(1)
C(19)	26(1)	41(1)	50(2)	-6(1)	2(1)	2(1)
C(20)	37(1)	63(2)	53(2)	2(2)	-4(2)	6(1)
C(21)	44(2)	90(3)	53(2)	8(2)	-5(2)	5(2)
C(22)	46(2)	98(3)	41(2)	-9(2)	-7(2)	-5(2)
C(23)	44(2)	69(2)	52(2)	-13(2)	4(2)	-8(2)

Tabelle 4.16: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **68b**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2988	3878	2904	52
H(3)	3331	3047	2245	50
H(8A)	3292	5623	2120	115
H(8B)	5058	5562	2836	115
H(8C)	3636	5394	3879	115
H(9A)	7481	1557	1715	78
H(9B)	6913	1793	15	78
H(9C)	5653	1631	1263	78
H(11)	8234	4559	1703	52
H(12A)	9998	3952	239	58
H(12B)	8246	3930	-620	58
H(13)	8907	3072	585	48
H(16)	9814	4514	4849	52
H(19)	10484	2814	3606	47
H(20)	12114	2704	6202	62
H(21)	13341	3034	8519	75
H(22)	13054	3876	9132	75
H(23)	11545	4388	7420	66

4.5.4 Kristallstrukturanalyse von **76b**

Darstellung von Einkristallen von **76b**

50 mg (0.10 mmol) **76b** werden in 20 mL Ethanol im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend erhitzt man die Suspension unter Rückfluss und fügt gerade soviel Chloroform hinzu, bis sich **76b** vollständig löst. Um Kristallisationskeime zu vermeiden filtriert man die Lösung ab und bewahrt das Filtrat in einem Rundkolben an einem vibrationsarmen Ort auf. Der Rundkolben wird mit einem dünnen Glasrohr mit Schliff verschlossen, sodass das Chloroform langsam verdampft. Nach 7 d werden farblose Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Tabelle 4.17: Daten zur Strukturbestimmung von **76b**.

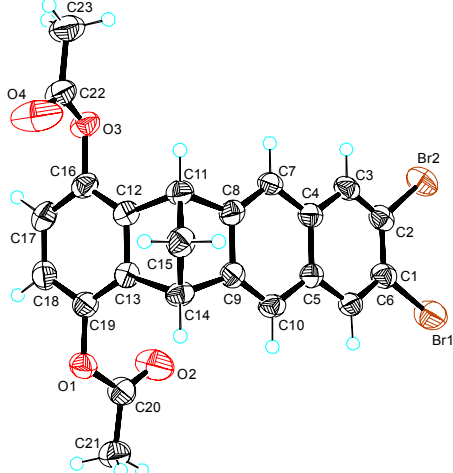
<p>Identifikationscode: abrklnm</p> <p>Summenformel: C₂₃H₁₆O₄Br₂</p> <p>Formelmasse: 516.18 Da</p> <p>Kristallform: Tafeln</p> <p>Kristallfarbe: farblos</p> <p>Kristallgröße [mm]: 0.18·0.11·0.07</p>		
<p>Messung</p>	<p>Zelldaten</p>	
<p>Diffraktometer: Siemens SMART K1</p> <p>Steuersoftware: Bruker AXS SMART v5.054</p> <p>Messtemperatur [K]: 223(2)</p> <p>λ [Å]: 0.71073</p> <p>Zwei Läufe in ω mit 720 Vollbildern, ψ [°]= 0, 270</p> <p>Zwei Läufe in ω mit 436 Vollbildern, ψ [°]= 88, 180</p> <p>θ (Messung) [°]: 1.88-28.37</p> <p>Vollständigkeit [%]: 98.1</p> <p>Indexbereiche: -27<=h<=27, -10<=k<=7, -33<=l<=33</p>	<p>Kristallsystem: orthorhombisch</p> <p>Raumgruppe: <i>Pbca</i></p> <p>Z: 8</p> <p>V [Å³]: 4042(3)</p> <p>Reflexe (Zelle): 500</p> <p>θ (Zelle) [°]:5.870-47.368</p> <p>Dichte [gcm⁻³]: 1.697</p> <p>F(000): 2048</p>	<p>a [Å]: 20.708(10)</p> <p>b [Å]: 7.698(4)</p> <p>c [Å]: 25.356(12)</p> <p>α [°]: 90</p> <p>β [°]: 90</p> <p>γ [°]: 90</p>
<p>Datenreduktion</p>	<p>Verfeinerung</p>	
<p>Datenreduktion: Bruker AXS SAINT v6.02A</p> <p>Absorptionskorrektur: Bruker AXS SADABS v2.03</p> <p>μ [mm⁻¹]: 4.039</p> <p>Absorptionskorrektur: empirisch</p> <p>Details: R. H. Blessing, <i>Acta Cryst.</i> 1995, <i>A51</i>, 33-38</p> <p>R_{merge} vor/nach Korrektur: 0.0749/0.0339</p> <p>Transmission max./min.: 1.0/0.64</p> <p>Reflexe: 24507</p> <p>Unabhängige Reflexe: 4976</p> <p>R_{int}: 0.0697</p>	<p>Programm: Bruker AXS SHELXTL v5.10</p> <p>Daten/Beschränkungen/Parameter: 2536/0/262</p> <p>Güte der Anpassung auf F^2: 0.992</p> <p>Gewichtung: $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0286P)^2+5.0895P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$</p> <p>R_1/wR_2 (obs.): 0.0376/0.0758</p> <p>R_1/wR_2 (alle Daten): 0.1178/0.1008</p> <p>e min/max [eÅ⁻³]: -0.432/0.348</p>	
<p>Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Methylgruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.</p>		

Tabelle 4.18: Fraktionale Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **76b**. $U(\text{eq})$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	5486(1)	2265(1)	4763(1)	68(1)
Br(2)	6467(1)	423(1)	5651(1)	58(1)
O(1)	8421(1)	2030(4)	2035(1)	45(1)
O(2)	7558(1)	1254(5)	2503(1)	74(1)
O(3)	10051(1)	-519(3)	3604(1)	44(1)
O(4)	10850(1)	1144(5)	3308(2)	87(1)
C(1)	6395(2)	2282(5)	4663(2)	41(1)
C(2)	6804(2)	1545(5)	5046(2)	39(1)
C(3)	7458(2)	1569(5)	4974(1)	39(1)
C(4)	7732(2)	2292(5)	4511(1)	36(1)
C(5)	7316(2)	3003(5)	4119(1)	33(1)
C(6)	6642(2)	3002(5)	4214(1)	37(1)
C(7)	8413(2)	2286(5)	4422(1)	35(1)
C(8)	8646(2)	2911(5)	3961(2)	36(1)
C(9)	8225(2)	3575(5)	3565(1)	35(1)
C(10)	7576(2)	3650(5)	3637(1)	37(1)
C(11)	9327(2)	3027(5)	3733(2)	40(1)
C(12)	9339(2)	1717(5)	3281(2)	36(1)
C(13)	8922(2)	2367(5)	2895(1)	37(1)
C(14)	8656(2)	4077(5)	3096(2)	39(1)
C(15)	9256(2)	4716(5)	3403(2)	43(1)
C(16)	9642(2)	154(5)	3210(2)	39(1)
C(17)	9540(2)	-801(5)	2753(2)	43(1)
C(18)	9127(2)	-186(5)	2369(2)	45(1)
C(19)	8819(2)	1396(5)	2443(2)	40(1)
C(20)	7777(2)	1880(6)	2113(2)	45(1)
C(21)	7409(2)	2553(6)	1655(2)	52(1)
C(22)	10657(2)	139(6)	3621(2)	47(1)
C(23)	11026(2)	-599(6)	4073(2)	61(1)

Tabelle 4.19: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **76b**.

Br(1)-C(1)	1.899(4)	C(2)-C(3)-C(4)	121.0(3)
Br(2)-C(2)	1.894(4)	C(3)-C(4)-C(5)	119.0(3)
O(1)-C(20)	1.352(4)	C(3)-C(4)-C(7)	121.7(3)
O(1)-C(19)	1.411(4)	C(5)-C(4)-C(7)	119.2(3)
O(2)-C(20)	1.190(5)	C(6)-C(5)-C(10)	121.3(3)
O(3)-C(22)	1.353(4)	C(6)-C(5)-C(4)	118.5(3)
O(3)-C(16)	1.409(4)	C(10)-C(5)-C(4)	120.2(3)
O(4)-C(22)	1.178(5)	C(1)-C(6)-C(5)	120.7(3)
C(1)-C(6)	1.367(5)	C(8)-C(7)-C(4)	119.2(3)
C(1)-C(2)	1.408(5)	C(7)-C(8)-C(9)	121.2(3)
C(2)-C(3)	1.366(5)	C(7)-C(8)-C(11)	132.6(3)
C(3)-C(4)	1.417(5)	C(9)-C(8)-C(11)	106.2(3)
C(4)-C(5)	1.426(5)	C(10)-C(9)-C(8)	121.8(3)
C(4)-C(7)	1.428(5)	C(10)-C(9)-C(14)	132.0(3)
C(5)-C(6)	1.416(5)	C(8)-C(9)-C(14)	106.2(3)
C(5)-C(10)	1.424(5)	C(9)-C(10)-C(5)	118.4(3)
C(7)-C(8)	1.354(5)	C(12)-C(11)-C(8)	105.1(3)
C(8)-C(9)	1.425(5)	C(12)-C(11)-C(15)	98.7(3)
C(8)-C(11)	1.527(5)	C(8)-C(11)-C(15)	99.5(3)
C(9)-C(10)	1.357(5)	C(16)-C(12)-C(13)	120.2(4)
C(9)-C(14)	1.536(5)	C(16)-C(12)-C(11)	133.5(3)
C(11)-C(12)	1.526(5)	C(13)-C(12)-C(11)	106.3(3)
C(11)-C(15)	1.553(5)	C(19)-C(13)-C(12)	118.8(3)
C(12)-C(16)	1.369(5)	C(19)-C(13)-C(14)	133.8(3)
C(12)-C(13)	1.399(5)	C(12)-C(13)-C(14)	107.4(3)
C(13)-C(19)	1.383(5)	C(13)-C(14)-C(9)	104.7(3)
C(13)-C(14)	1.517(5)	C(13)-C(14)-C(15)	98.8(3)
C(14)-C(15)	1.547(5)	C(9)-C(14)-C(15)	99.1(3)
C(16)-C(17)	1.389(5)	C(14)-C(15)-C(11)	94.7(3)
C(17)-C(18)	1.377(5)	C(12)-C(16)-C(17)	120.4(3)
C(18)-C(19)	1.388(5)	C(12)-C(16)-O(3)	120.2(3)
C(20)-C(21)	1.482(5)	C(17)-C(16)-O(3)	119.3(3)
C(22)-C(23)	1.492(6)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(4)
		C(17)-C(18)-C(19)	119.4(4)
C(20)-O(1)-C(19)	116.1(3)	C(13)-C(19)-C(18)	121.0(3)
C(22)-O(3)-C(16)	116.2(3)	C(13)-C(19)-O(1)	120.6(4)
C(6)-C(1)-C(2)	120.8(3)	C(18)-C(19)-O(1)	118.3(3)
C(6)-C(1)-Br(1)	119.0(3)	O(2)-C(20)-O(1)	122.1(4)
C(2)-C(1)-Br(1)	120.2(3)	O(2)-C(20)-C(21)	126.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(4)	O(1)-C(20)-C(21)	111.2(3)
C(3)-C(2)-Br(2)	118.7(3)	O(4)-C(22)-O(3)	122.6(4)
C(1)-C(2)-Br(2)	121.3(3)	O(4)-C(22)-C(23)	126.5(4)
C(20)-O(1)-C(19)	116.1(3)	O(3)-C(22)-C(23)	110.9(4)

Tabelle 4.20: Anisotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **76b**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	44(1)	109(1)	53(1)	9(1)	0(1)	-2(1)
Br(2)	67(1)	66(1)	40(1)	8(1)	1(1)	-9(1)
O(1)	35(1)	63(2)	36(1)	5(1)	-1(1)	-1(1)
O(2)	45(2)	118(3)	60(2)	29(2)	-1(2)	-21(2)
O(3)	37(1)	45(2)	51(2)	15(1)	1(1)	5(1)
O(4)	52(2)	102(3)	106(3)	62(3)	-19(2)	-25(2)
C(1)	42(2)	41(3)	39(2)	-4(2)	-5(2)	-2(2)
C(2)	55(2)	29(2)	34(2)	-4(2)	-3(2)	-2(2)
C(3)	53(2)	32(2)	32(2)	-4(2)	-8(2)	2(2)
C(4)	43(2)	29(2)	35(2)	-4(2)	-6(2)	3(2)
C(5)	40(2)	23(2)	36(2)	-6(2)	-5(2)	3(2)
C(6)	40(2)	35(2)	35(2)	-6(2)	-7(2)	5(2)
C(7)	45(2)	30(2)	29(2)	-2(2)	-8(2)	5(2)
C(8)	39(2)	29(2)	41(2)	-8(2)	-7(2)	4(2)
C(9)	46(2)	24(2)	36(2)	-2(2)	0(2)	5(2)
C(10)	43(2)	29(2)	38(2)	2(2)	-7(2)	4(2)
C(11)	36(2)	43(3)	40(2)	-3(2)	-7(2)	5(2)
C(12)	33(2)	37(2)	39(2)	1(2)	-2(2)	1(2)
C(13)	36(2)	38(3)	36(2)	0(2)	1(2)	3(2)
C(14)	42(2)	31(2)	43(2)	7(2)	-4(2)	7(2)
C(15)	45(2)	35(2)	48(2)	-4(2)	0(2)	2(2)
C(16)	29(2)	43(3)	44(2)	8(2)	2(2)	2(2)
C(17)	40(2)	35(3)	55(3)	-1(2)	7(2)	6(2)
C(18)	41(2)	51(3)	41(2)	-8(2)	4(2)	-1(2)
C(19)	29(2)	52(3)	37(2)	2(2)	0(2)	-1(2)
C(20)	37(2)	54(3)	44(2)	1(2)	0(2)	-6(2)
C(21)	45(2)	58(3)	53(2)	5(2)	-9(2)	2(2)
C(22)	38(2)	49(3)	55(3)	10(2)	-2(2)	5(2)
C(23)	50(2)	73(4)	60(3)	17(3)	-10(2)	12(2)

Tabelle 4.21: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **76b**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(3)	7729	1100	5234	47
H(6)	6361	3502	3965	44
H(7)	8696	1853	4681	42
H(10)	7305	4117	3376	44
H(11)	9690	2981	3987	48
H(14)	8469	4880	2832	47
H(15A)	9166	5740	3621	52
H(15B)	9628	4933	3174	52
H(17)	9752	-1869	2705	52
H(18)	9056	-832	2060	53
H(21A)	6950	2422	1720	78
H(21B)	7527	1905	1342	78
H(21C)	7510	3772	1604	78
H(23A)	11456	-102	4080	91
H(23B)	11056	-1850	4034	91
H(23C)	10805	-325	4400	91

4.5.5 Kristallstrukturanalyse von **69d**

Darstellung von Einkristallen von **69d**

10 mg (0.03 mmol) der Anthracenklammer **69d** werden in 15 mL Ethanol im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend erhitzt man die Suspension unter Rückfluss und fügt gerade soviel Chloroform hinzu, bis sich **69d** vollständig löst. Um Kristallisationskeime zu vermeiden filtriert man die Lösung ab und bewahrt das Filtrat in einem Rundkolben an einem vibrationsarmen Ort auf. Der Rundkolben wird mit einem dünnen Glasrohr mit Schliff verschlossen, sodass das Chloroform langsam verdampft. Nach 8-10 d werden farblose Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Tabelle 4.22: Daten zur Strukturbestimmung von **69d**.

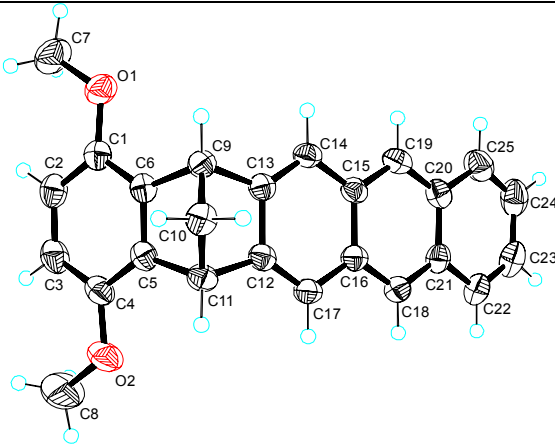
Identifikationscode: omekln0m Summenformel: C ₂₅ H ₂₀ O ₂ Formelmasse: 352.41 Da Kristallform: Stäbchen Kristallfarbe: farblos Kristallgröße [mm]: 0.22·0.13·0.08		
Messung	Zelldaten	
Diffraktometer: Siemens SMART K1 Steuersoftware: Bruker AXS SMART v5.054 Messtemperatur [K]: 223(2) λ [Å]: 0.71073 Zwei Läufe in ω mit 720 Vollbildern, ψ [°]= 0, 270 Zwei Läufe in ω mit 436 Vollbildern, ψ [°]= 88, 180 θ (Messung) [°]: 1.95-28.49 Vollständigkeit [%]: 98.1 Indexbereiche: -15 $\leq h \leq$ 15, -13 $\leq k \leq$ 10, -20 $\leq l \leq$ 19	Kristallsystem: monoklin Raumgruppe: $P2_1/n$ Z: 4 V [Å ³]: 1854(2) Reflexe (Zelle): 500 θ (Zelle) [°]:4.774-49.978 Dichte [gcm ⁻³]: 1.262 F(000): 744	a [Å]: 11.917(8) b [Å]: 10.215(7) c [Å]: 15.634(10) α [°]: 90 β [°]:102.999(14) γ [°]: 90
Datenreduktion	Verfeinerung	
Datenreduktion: Bruker AXS SAINT v6.02A Absorptionskorrektur: Bruker AXS SADABS v2.03 μ [mm ⁻¹]: 0.079 Absorptionskorrektur: empirisch Details: R. H. Blessing, <i>Acta Cryst.</i> 1995 , <i>A51</i> , 33-38 R_{merge} vor/nach Korrektur: 0.0380/0.0248 Transmission max./min.: 1.0/0.92 Reflexe: 11680 Unabhängige Reflexe: 4593 R_{int} : 0.0411	Programm: Bruker AXS SHELXTL v5.10 Daten/Beschränkungen/Parameter: 2571/0/245 Güte der Anpassung auf F^2 : 0.995 Gewichtung: $w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0.0538\text{P})^2+0.1180\text{P}]$ mit $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$ R_1/wR_2 (obs.): 0.0452/0.0987 R_1/wR_2 (alle Daten): 0.1048/0.1195 e min/max [eÅ ⁻³]: -0.163/0.190	
Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Methylgruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten U_{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.		

Tabelle 4.23: Fraktionale Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **69d**. $U(\text{eq})$ ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8839(1)	6760(1)	5431(1)	46(1)
O(2)	6736(1)	10397(1)	2933(1)	54(1)
C(1)	8410(1)	7684(2)	4802(1)	36(1)
C(2)	9061(1)	8467(2)	4372(1)	43(1)
C(3)	8534(1)	9368(2)	3745(1)	45(1)
C(4)	7347(1)	9529(2)	3539(1)	39(1)
C(5)	6700(1)	8776(2)	3988(1)	34(1)
C(6)	7223(1)	7855(2)	4603(1)	33(1)
C(7)	10060(1)	6630(2)	5695(1)	62(1)
C(8)	7368(2)	11171(2)	2452(2)	89(1)
C(9)	6264(1)	7173(2)	4936(1)	33(1)
C(10)	5447(1)	8360(2)	4917(1)	38(1)
C(11)	5405(1)	8701(2)	3940(1)	35(1)
C(12)	5029(1)	7386(2)	3525(1)	32(1)
C(13)	5573(1)	6416(2)	4153(1)	32(1)
C(14)	5419(1)	5127(2)	3980(1)	33(1)
C(15)	4723(1)	4708(2)	3157(1)	33(1)
C(16)	4179(1)	5680(2)	2531(1)	33(1)
C(17)	4347(1)	7037(2)	2748(1)	34(1)
C(18)	3523(1)	5269(2)	1725(1)	36(1)
C(19)	4566(1)	3392(2)	2935(1)	40(1)
C(20)	3911(1)	2978(2)	2122(1)	39(1)
C(21)	3387(1)	3947(2)	1501(1)	37(1)
C(22)	2771(1)	3526(2)	656(1)	44(1)
C(23)	2671(1)	2243(2)	453(1)	53(1)
C(24)	3156(2)	1280(2)	1075(1)	56(1)
C(25)	3764(2)	1639(2)	1881(1)	51(1)

Tabelle 4.24: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **69d**.

O(1)-C(1)	1.3769(19)	O(2)-C(4)-C(3)	126.01(14)
O(1)-C(7)	1.426(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.03(15)
O(2)-C(4)	1.3790(19)	C(4)-C(5)-C(6)	120.85(14)
O(2)-C(8)	1.419(2)	C(4)-C(5)-C(11)	132.21(14)
C(1)-C(2)	1.388(2)	C(6)-C(5)-C(11)	106.92(13)
C(1)-C(6)	1.389(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.06(14)
C(2)-C(3)	1.388(2)	C(5)-C(6)-C(9)	106.96(13)
C(3)-C(4)	1.389(2)	C(1)-C(6)-C(9)	131.98(14)
C(4)-C(5)	1.387(2)	C(13)-C(9)-C(6)	105.55(12)
C(5)-C(6)	1.388(2)	C(13)-C(9)-C(10)	99.04(11)
C(5)-C(11)	1.530(2)	C(6)-C(9)-C(10)	98.69(13)
C(6)-C(9)	1.528(2)	C(9)-C(10)-C(11)	94.35(11)
C(9)-C(13)	1.524(2)	C(12)-C(11)-C(5)	105.31(12)
C(9)-C(10)	1.551(2)	C(12)-C(11)-C(10)	99.33(12)
C(10)-C(11)	1.556(2)	C(5)-C(11)-C(10)	98.83(11)
C(11)-C(12)	1.515(2)	C(17)-C(12)-C(13)	121.29(14)
C(12)-C(17)	1.350(2)	C(17)-C(12)-C(11)	132.84(14)
C(12)-C(13)	1.442(2)	C(13)-C(12)-C(11)	105.87(13)
C(13)-C(14)	1.349(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.98(14)
C(14)-C(15)	1.431(2)	C(14)-C(13)-C(9)	132.90(13)
C(15)-C(19)	1.390(2)	C(12)-C(13)-C(9)	106.12(14)
C(15)-C(16)	1.442(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.82(14)
C(16)-C(18)	1.390(2)	C(19)-C(15)-C(14)	122.16(14)
C(16)-C(17)	1.430(2)	C(19)-C(15)-C(16)	118.75(14)
C(18)-C(21)	1.396(2)	C(14)-C(15)-C(16)	119.08(15)
C(19)-C(20)	1.399(2)	C(18)-C(16)-C(17)	121.84(14)
C(20)-C(25)	1.419(2)	C(18)-C(16)-C(15)	118.88(15)
C(20)-C(21)	1.428(2)	C(17)-C(16)-C(15)	119.27(13)
C(21)-C(22)	1.426(2)	C(12)-C(17)-C(16)	119.54(14)
C(22)-C(23)	1.347(2)	C(16)-C(18)-C(21)	122.01(14)
C(23)-C(24)	1.412(3)	C(15)-C(19)-C(20)	122.41(15)
C(24)-C(25)	1.356(2)	C(19)-C(20)-C(25)	122.89(16)
		C(19)-C(20)-C(21)	118.51(15)
C(1)-O(1)-C(7)	117.47(13)	C(25)-C(20)-C(21)	118.59(15)
C(4)-O(2)-C(8)	117.50(15)	C(18)-C(21)-C(22)	122.09(15)
O(1)-C(1)-C(2)	125.68(14)	C(18)-C(21)-C(20)	119.42(14)
O(1)-C(1)-C(6)	116.21(13)	C(22)-C(21)-C(20)	118.46(15)
C(2)-C(1)-C(6)	118.09(15)	C(23)-C(22)-C(21)	120.73(17)
C(1)-C(2)-C(3)	120.74(15)	C(22)-C(23)-C(24)	121.04(17)
C(2)-C(3)-C(4)	121.17(15)	C(25)-C(24)-C(23)	120.10(18)
O(2)-C(4)-C(5)	115.95(14)	C(24)-C(25)-C(20)	121.05(17)

Tabelle 4.25: Anisotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **69d**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	34(1)	54(1)	49(1)	8(1)	7(1)	3(1)
O(2)	59(1)	49(1)	58(1)	20(1)	18(1)	-3(1)
C(1)	36(1)	38(1)	33(1)	-4(1)	10(1)	-3(1)
C(2)	34(1)	51(1)	46(1)	-5(1)	13(1)	-7(1)
C(3)	45(1)	49(1)	47(1)	1(1)	21(1)	-12(1)
C(4)	48(1)	34(1)	37(1)	2(1)	14(1)	-5(1)
C(5)	38(1)	31(1)	34(1)	-3(1)	12(1)	-3(1)
C(6)	34(1)	34(1)	31(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
C(7)	35(1)	80(2)	69(1)	10(1)	5(1)	8(1)
C(8)	83(2)	98(2)	88(2)	54(2)	24(1)	-16(1)
C(9)	31(1)	38(1)	31(1)	4(1)	10(1)	-1(1)
C(10)	35(1)	43(1)	38(1)	-2(1)	14(1)	1(1)
C(11)	37(1)	31(1)	37(1)	2(1)	11(1)	4(1)
C(12)	30(1)	33(1)	36(1)	4(1)	13(1)	1(1)
C(13)	29(1)	37(1)	32(1)	4(1)	12(1)	0(1)
C(14)	34(1)	35(1)	32(1)	8(1)	10(1)	3(1)
C(15)	33(1)	33(1)	36(1)	5(1)	13(1)	1(1)
C(16)	31(1)	35(1)	35(1)	4(1)	11(1)	2(1)
C(17)	34(1)	34(1)	35(1)	7(1)	8(1)	4(1)
C(18)	33(1)	37(1)	38(1)	4(1)	7(1)	1(1)
C(19)	45(1)	35(1)	41(1)	8(1)	14(1)	2(1)
C(20)	39(1)	36(1)	45(1)	-2(1)	15(1)	-4(1)
C(21)	28(1)	42(1)	42(1)	-3(1)	12(1)	-1(1)
C(22)	32(1)	51(1)	48(1)	-7(1)	6(1)	-2(1)
C(23)	35(1)	61(1)	60(1)	-18(1)	5(1)	-5(1)
C(24)	48(1)	45(1)	77(1)	-18(1)	16(1)	-8(1)
C(25)	56(1)	36(1)	62(1)	-3(1)	17(1)	-2(1)

Tabelle 4.26: Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ($\cdot 10^3$) [\AA^2] für **69d**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(2)	9867	8385	4507	51
H(3)	8990	9878	3454	54
H(7A)	10251	5957	6142	93
H(7B)	10393	7457	5931	93
H(7C)	10365	6388	5192	93
H(8A)	6844	11736	2050	133
H(8B)	7769	10605	2121	133
H(8C)	7924	11702	2854	133
H(9)	6493	6691	5498	40
H(10A)	5789	9058	5322	45
H(10B)	4693	8111	5018	45
H(11)	4939	9471	3693	42
H(14)	5769	4505	4399	40
H(17)	3984	7681	2351	41
H(18)	3159	5900	1319	44
H(19)	4913	2758	3345	47
H(22)	2431	4151	235	53
H(23)	2272	1986	-110	63
H(24)	3058	388	929	67
H(25)	4093	990	2287	61

5 Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871-892.
- [2] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, **1995**.
- [3] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2564-2571.
- [4] E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 2985-2993.
- [5] D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1958**, 44, 98-104.
- [6] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, 5. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
- [7] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737-738.
- [8] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, 2nd corr. print., Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, **1988**.
- [9] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2383-2426.
- [10] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding In Biological Structures*, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, **1991**.
- [11] M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. Demendoza, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3548-3557.
- [12] G. A. Jeffrey, *An Introduction of Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [13] Y. L. Cho, D. M. Rudkevich, A. Shivanyuk, K. Rissanen, J. Rebek, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3788-3796.
- [14] J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 870-874.
- [15] P. J. Smith, E. I. Kim, C. S. Wilcox, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 32, 1648-1650.
- [16] T. H. Chemical Society Reviews Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 383-395.
- [17] C. Raposo, C. S. Wilcox, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1285-1288.
- [18] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651-669.
- [19] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887-10893.
- [20] E. Kim, S. Paliwal, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11192-11193.

-
- [21] K. Nakamura, K. N. Houk, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2049-2051.
- [22] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210-1250.
- [23] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1958**, *247*, 1-21.
- [24] K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, H. S. J., W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1419-1421.
- [25] J. M. Steed, T. A. Dixon, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4940-4946.
- [26] R. Laatikainen, J. Ratilainen, R. Sebastian, H. Santa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11006-11010.
- [27] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23-28.
- [28] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **1988**, *39*, 125-189.
- [29] S. K. Burley, G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7995-8001.
- [30] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768-4774.
- [31] R. L. Jaffe, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2780-2788.
- [32] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 18790-18794.
- [33] F. Tran, J. Weber, T. A. Wesolowski, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1489-1503.
- [34] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchamaru, M. M., K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104-112.
- [35] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [36] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143-167.
- [37] S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4497-4498.
- [38] F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330-5331.
- [39] S. C. Zimmerman in *Frontiers in Bioorganic Chemistry* (Ed.: H. Dugas), Vol. 2, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, **1991**.
- [40] R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London, New York, **1969**.
- [41] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303-1324.
- [42] J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814-1820.
- [43] F. G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 919-932.
- [44] R. Breslow, *Isr. J. Chem.* **1979**, *18*, 187-196.
- [45] D. J. Cram, M. DeGrandpre, C. B. Knobler, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3286-3292.

- [46] H. J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 1417-1436.
- [47] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495-2496.
- [48] C. J. Pedersen, Frensdor.Hk, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 16-26.
- [49] C. J. Pedersen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 1021-1027.
- [50] J. M. Lehn, *Science* **1985**, 227, 849-856.
- [51] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1875-1917.
- [52] F. Venema, C. M. Baselier, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8661-8664.
- [53] P. R. Ashton, V. Balzani, M. Clemente-Leon, B. Colonna, A. Credi, N. Jayaraman, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 673-684.
- [54] F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [55] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1155-1196.
- [56] S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4355-4360.
- [57] D. J. Cram, *Container Molecules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [58] R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 95-105.
- [59] A. Collet, J. P. Dutasta, B. Lozach, J. Canceill, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 103-129.
- [60] P. D. Kirchhoff, J. P. Dutasta, A. Collet, J. A. McCammon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 381-390.
- [61] Z. L. Zhong, A. Ikeda, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1085-1087.
- [62] C.-W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4921-4922.
- [63] S. C. Zimmerman, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 71-102.
- [64] S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, G. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1373-1381.
- [65] S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7894-7896.
- [66] A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 995-1006.
- [67] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1130-1133.
- [68] J. Benkhoff, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen, **1994**.
- [69] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, 26, 892-894.
- [70] F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1581-1586.

- [71] M. Kamieth, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen, **1998**.
- [72] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1700-1707.
- [73] U. Burkert, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen, **1999**.
- [74] M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3303-3306.
- [75] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 318-327.
- [76] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Bläser, R. Boese, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3673-3687.
- [77] J. Panitzky, *Dissertation*, Universität Essen, Essen, **2001**. Veröffentlicht als: *Supramolekulare Eigenschaften von Klammermolekülen*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [78] M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader, F. Koziol, C. Ochsenfeld, J. Polkowska, M. Lobert, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 477-494.
- [79] M. Lobert, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2005**.
- [80] F.-G. Klärner, M. Lobert, U. Naatz, H. Bandmann, R. Boese, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5036-5047.
- [81] C. Jasper, T. Schrader, J. Panitzky, F.-G. Klärner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1355-1358.
- [82] F. Marchioni, A. Juris, M. Lobert, U. Seelbach, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 780-784.
- [83] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.
- [84] SPARTAN'04, Wavefunction, Inc., Irvine, CA.
- [85] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
- [86] J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 501-516.
- [87] M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, K. Harish, *Synthesis* **1986**, 328-330.
- [88] W. Ried, H. Bodem, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 708-712.
- [89] Y.-M. Man, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3214-3221.
- [90] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1701-1709.
- [91] M. P. Cava, R. L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 654-656.
- [92] M. K. Shepherd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, 2689-2693.
- [93] H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641-1654.
- [94] E. Klingsberg, *Synthesis* **1972**, 29-30.
- [95] M. Hanack, R. Großhans, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1243-1247.
- [96] J. B. Press, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 407-410.

-
- [97] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 604-611.
- [98] M. Kamieth, U. Burkert, P. S. Corbin, S. J. Dell, S. C. Zimmerman, F.-G. Klärner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2741-2749.
- [99] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [100] TableCurve 2D 5.01, SYSTAT Software, Inc., Richmond, CA.
- [101] D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4044-4049.
- [102] A. Job, *Ann. Chem.* **1928**, *9*, 113-203.
- [103] K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [104] HOSTEST v5.60, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA.
- [105] F.-G. Klärner, B. Kahlert, R. Boese, D. Bläser, A. Juris, F. Marchioni, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3363-3374.
- [106] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [107] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [108] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [109] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [110] F. G. Klärner, J. Polkowska, J. Panitzky, U. P. Seelbach, U. Burkert, M. Kamieth, M. Baumann, A. E. Wigger, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1405-1423.
- [111] S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner, H. W. Spiess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 717-720.
- [112] C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F.-G. Klärner, *Solid State Nucl. Mag. Reson.* **2002**, *22*, 128-153.
- [113] C. Ochsenfeld, J. Kussmann, F. Koziol, *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 4485 – 4489.
- [114] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440-467.
- [115] MacroModel v6.5, Schrödinger, Inc., Portland, OR.
- [116] D. Qui, P. S. Shenkin, F. P. Hollinger, W. C. Still, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3005-3014.

- [117] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1991**.
- [118] H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, *32*, 257-264.
- [119] SPECFIT, Spectrum Software Associates, Chapel Hill, NC.
- [120] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253-3260.
- [121] E. M. Kosower, M. Mohammad, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3271-3272.
- [122] E. M. Kosower, M. Mohammad, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1153-1154.
- [123] E. M. Kosower, M. Mohammad, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2713-2719.
- [124] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
- [125] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd, updated and enlarged ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [126] W. Sander, F. Hintze, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 267-269.
- [127] M. A. Fox, M. Chanon in *Photoinduced Electron Transfer, Part A* (Ed.: G. Jones II), Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [128] I. Deperasinska, J. Prochorow, J. Dresner, *J. Lumines.* **1998**, *79*, 65-77.
- [129] U. Seelbach, A. Nellesen, F. Bastkowski, F.-G. Klärner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [130] M. Lange, F.-G. Klärner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [131] E. C. Constable, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2269-2271.
- [132] F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263-277.
- [133] T. Andersson, G. Westman, G. Stenhagen, M. Sundahl, O. Wennerstrom, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 597-600.
- [134] Z. I. Yoshida, H. Takekuma, S. I. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1597-1599.
- [135] T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1992**, 604-606.
- [136] J. F. Nierengarten, L. Oswald, J. F. Eckert, J. F. Nicoud, N. Armaroli, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5681-5684.
- [137] M. Numata, A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6945-6948.
- [138] P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487-10495.
- [139] K. Tashiro, T. Aida, J. Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477-9478.

- [140] L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1998**, 1901-1902.
- [141] J. S. Wang, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12226-12231.
- [142] J. L. Atwood, L. J. Barbour, C. L. Raston, I. B. N. Sudria, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 981-983.
- [143] K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata, T. Braun, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 2963-2966.
- [144] F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4555-4559.
- [145] A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4296-4297.
- [146] D. M. Eichhorn, S. L. Yang, W. Jarrell, T. F. Baumann, L. S. Beall, A. J. P. White, D. J. Williams, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 1703-1704.
- [147] L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski, K. Liang, J. Millar, *Chem. Lett.* **1994**, 981-984.
- [148] O. Ermer, C. Robke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10077-10082.
- [149] M. R. Philpott, A. Brillante, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *50*, 163-174.
- [150] S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2813-2819.
- [151] J. Polkowska, F.-G. Klärner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [152] J. Meinwald, G. A. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3667-3671.
- [153] W. R. Vaughan, M. Yoshimine, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 7-12.
- [154] D. S. C. Chang, N. Filipescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4170-4175.
- [155] J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1989-1995.
- [156] W. Bauer, *Chimia* **1951**, *5*, 147-153.
- [157] R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 126-132.
- [158] P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 409-414.
- [159] M. Antolovich, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 783-789.
- [160] TURBOMOLE v5.7, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland.
- [161] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [162] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331-340.
- [163] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143-152.
- [164] C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154-5161.
- [165] C. Hättig, K. Hald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2111-2118.
- [166] C. Hättig, A. Köhn, K. Hald, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5401-5410.

- [167] C. Hättig, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6939-6951.
- [168] C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7751-7761.
- [169] F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175-3183.
- [170] S. Chowdhury, T. Heinis, E. P. Grimsrud, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2747-2752.
- [171] I. Fischer, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2425-2442.
- [172] M. C. R. Cockett, H. Ozeki, K. Okuyama, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7763-7772.
- [173] M. C. R. Cockett, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3429-3441.
- [174] H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1978**, 720-721.
- [175] A. Kuboyama, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2644-2646.

Lebenslauf

Name	Björn Kahlert
Geburtsdatum	29.09.1973
Geburtsort	Marl
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Anschrift	Römerstraße 133, 45772 Marl
August 1980 – Juli 1984	August-Döhr Grundschule in Marl-Drewer
August 1984 – Juli 1993	Albert-Schweizer-Gymnasium in Marl-Drewer Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife
Oktober 1993	Immatrikulation an der Universität Essen im Studiengang Chemie DII
Februar 1998	Abschluss der Diplomvorprüfung
Dezember 2000	Diplomhauptprüfung
Januar 2001 – September 2001	Anfertigung der Diplomarbeit „Synthese und Eigenschaften von molekularen Klammern mit Anthracen-Seitenwänden“ unter der Anleitung von Prof. Dr. F.-G. Klärner
September 2001	Abschluss der Diplomhauptprüfung
Oktober 2001 – Juni 2005	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen unter der Leitung von Prof. Dr. F.-G. Klärner.
seit November 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Duisburg-Essen
Januar 2004 – Dezember 2004	Stipendiat der WASAG-Stiftung für Studiumsförderung